

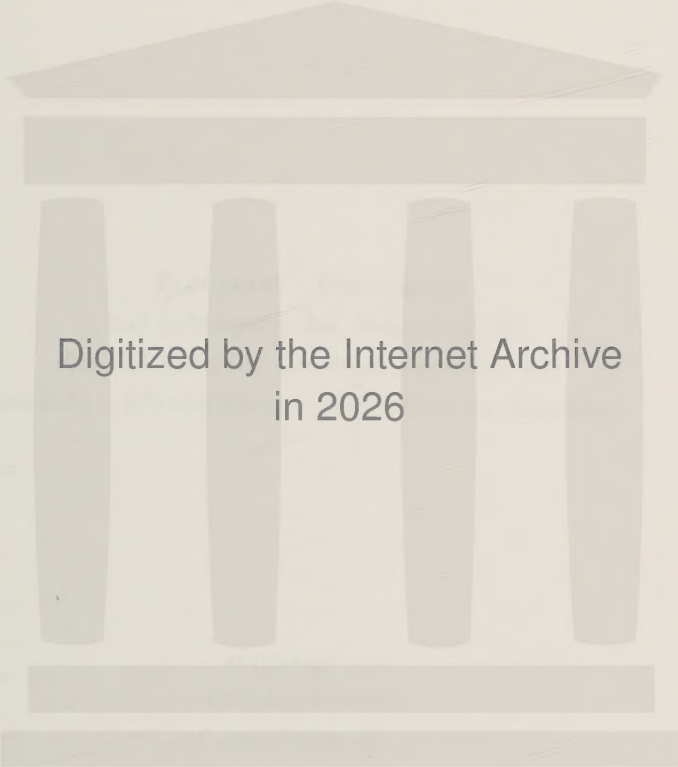
**Bestimmung der Defektstruktur des kubisch
stabilisierten Zirkonia ($\text{Zr}_{0,85} \text{Ca}_{0,15} \text{O}_{1,85}$) bei
290 K und 1550 K mittels integraler und rein
elastischer Neutronenbeugung**

Reinhard Neder

1989

Disbui. München

1989



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Bestimmung der Defektstruktur des kubisch
stabilisierten Zirkonia ($\text{Zr}_{0,85} \text{Ca}_{0,15} \text{O}_{1,85}$) bei
290 K und 1550 K mittels integraler und rein
elastischer Neutronenbeugung**

**Inaugural – Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Geowissenschaften der
Ludwig – Maximilians – Universität zu München**

**vorgelegt von
Reinhard Neder
aus Münster**

Abgabetermin der Arbeit: 11. November 1988

1. Berichterstatter: Professor Dr. H. Schulz

2. Berichterstatter: Professor Dr. F. Frey

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Februar 1989

Zusammenfassung

Zur Bestimmung der Defektstruktur von mit 15 mol % CaO kubisch stabilisiertem ZrO_2 (CSZ), wurde die diffuse Streuung bei Raumtemperatur und bei 1550 K mittels integraler und rein elastischer Neutronenbeugung gemessen. Eine neuartige Kristallhalterung, welche direkt aus dem Probenkristall geschnitten wurde, ermöglichte eine praktisch untergrundfreie Messung. Bei Raumtemperatur wurden die nullte und die erste Schicht der $\langle 110 \rangle$ Zone und die nullte Schicht der $\langle 100 \rangle$ Zone vermessen. Bei 1550 K wurde die nullte Schicht der $\langle 110 \rangle$ Zone vermessen und nach dem Abschrecken der Probe auf Raumtemperatur nochmals Ausschnitte dieser Schicht. In den Schichten der $\langle 110 \rangle$ Zone wurden diffuse Maxima beobachtet, welche sich mit einem Satellitenvektor von $\pm (0,4 \ 0,4 \pm 0,8)$ indizieren lassen. Diese Maxima lassen sich ebenso bei 1550 K beobachten, allerdings mit verminderter Intensität und größerer Halbwertsbreite. Nach dem Abschrecken auf Raumtemperatur zeigen die diffusen Maxima wieder die gleiche Intensität und Halbwertsbreite wie vor dem Aufheizen. Die beobachteten Intensitäten wurden mit einer im Rahmen dieser Arbeit erweiterten Theorie der Streuung an korrelierten Mikrodomänen qualitativ und quantitativ interpretiert. Die Defektstruktur von CSZ besteht aus einer Verteilung von zwei korrelierten Mikrodomänentypen. Der erste Mikrodomänentyp besteht aus einer einzelnen Leerstelle auf dem Sauerstoffuntergitter und einem daran gebundenen Calciumion. Die Nachbarionen dieser beiden Plätze sind relaxiert. Der zweite Mikrodomänentyp enthält zwei Sauerstoffleerstellen, zwischen denen ein Calciumion gebunden ist. Die Nachbarionen dieser Leerstellen sind ebenfalls von den Positionen der idealen ZrO_2 Struktur verschoben. Bei 1550 K bleibt die wesentliche Struktur der Mikrodomänen erhalten, ebenso liegen sie noch korreliert verteilt vor. Der Anteil der korreliert verteilten Mikrodomänen sinkt jedoch auf ein Zehntel des Wertes bei Raumtemperatur und die Kohärenzlänge nimmt um 75 % ab. Es wurde somit gezeigt, daß Raumtemperaturmessungen an abgeschreckten Proben nur ein sehr ungenaues Bild der Defektstruktur bei hohen Temperaturen liefern.

Inhalt

Seite

1.	Einleitung	1
2.	Zirkonia	3
2.1.	Vorkommen und Phasendiagramm von reinem ZrO_2	3
2.2.	Stabilisierung von ZrO_2	3
2.3.	Verwendung von stabilisiertem ZrO_2	4
2.4.	Phasendiagramm des binären Systems $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$	5
2.5.	Literaturüberblick über die Defektstruktur des CSZ	6
2.6.	Ziel der Arbeit	12
3.	Experimentelles	14
3.1.	Neutronenstreuofen	14
3.1.1	Umbau des Ofens	14
3.2.	Proben	17
3.2.1.	Charakterisierung	17
3.2.2.	Probenhalterung	18
4.	Messungen	21
4.1.	Neutronenspektrometer MAN II	21
4.2.	Raumtemperatur	22
4.3.	$T=1550\text{ K}$	28
4.4.	Raumtemperaturmessung an der abgeschreckten Probe	31
4.5.	Leermessungen	33
5.	Diskussion der möglichen Mikrodomänen	35
6.	Theorie	42
6.1.	Streuung an korrelierten Mikrodomänen	42
6.2.	Verteilungsfunktion der Mikrodomänen	52

7.	Ergebnisse und Diskussion	54
7.1.	Allgemeines zur Auswertung	54
7.2.	Ergebnisse für die Messungen bei Raumtemperatur	55
7.2.1.	Durchgeführte Modellrechnungen für die Messungen bei Raumtemperatur	55
7.2.2.	Diskussion der bei Raumtemperatur vorliegenden Defektstruktur	60
7.3.	Ergebnisse für die Messungen bei $T=1550\text{ K}$	71
7.3.1.	Durchgeführte Modellrechnungen für die Messungen bei $T=1550\text{ K}$	71
7.3.2.	Diskussion der Defektstruktur bei $T=1550\text{ K}$	73
8.	Diskussion	80
Anhang		
A.	Berechnung der Teilsummen zwei und drei aus Gleichung 5, Kapitel 6	87
B.	Berechnung der Teilsummen zwei und drei aus Gleichung 6, Kapitel 6	90
C.	Struktur des Programms DOMFIT.	92
D.	Ergebnisse der Vorwärtsrechnungen	94
	Literatur	156

1. Einleitung

In den letzten Jahren hat die Anwendung keramischer Werkstoffe einen großen Aufschwung erlebt (Grau (1988)). Neben den traditionellen Anwendungen in der Feuerfestindustrie, der Baukeramik und als Isolatoren werden Keramiken heute vielfach in Verbindung mit Metallen, als deren Ersatz und als Festkörperelektrolyte verwendet. Bei den meisten dieser Anwendungen werden die Werkstoffe hohen Temperaturen, häufigen Temperaturwechseln und aggressiven chemischen Bedingungen ausgesetzt. Gegenüber Metallen zeichnen sich keramische Werkstoffe durch hohe Temperaturbeständigkeit, geringe thermische Ausdehnung, geringeres Gewicht und sehr gute Beständigkeit unter aggressiven chemischen Bedingungen aus. Wichtige Nachteile sind die geringe Bruchfestigkeit und die geringe Temperaturwechselbeständigkeit.

Die Länge der Lebensdauer eines Bauteils hängt direkt von den makroskopischen Eigenschaften (Gefüge und Textur) so wie den mikroskopischen Eigenschaften (Kristallstruktur, Defekte der Kristallstruktur und Struktur der Korngrenzen) ab. Die Art und Zahl der Defekte sind oft von entscheidenderem Einfluß als die Art der gemittelten Struktur. Insbesondere die Defektstruktur eines Materials ändert sich aber sehr mit der Temperatur. Um Prozesse zu verstehen, welche die Lebensdauer eines Werkstoffes beeinflussen, ist es daher von großer Bedeutung, diese Eigenschaften unter den Bedingungen zu bestimmen, denen die Keramiken im Einsatz ausgesetzt sind. Weiterhin ist es entscheidend, die Defektstruktur des Werkstoffes zu bestimmen.

Der Werkstoff Zirkonia (ZrO_2) hat in den letzten Jahren eine bedeutende Stellung erlangt. Eine Vielzahl von Arbeiten hatte zum Ziel, die gemittelte und die Defektstruktur des Zirkonia zu bestimmen (siehe Subbarao (1983) und darin zitierte Arbeiten). Die Ergebnisse sind zum Teil sehr widersprüchlich und schwer zu vergleichen, da die Meßtemperaturen und die Temperbedingungen der Proben von Arbeit zu Arbeit variieren.

Das Ziel dieser Arbeit war eine qualitative und quantitative Analyse der diffusen Neutronenstreuung von calciumstabilisiertem Zirkonia (CSZ) bei klar definierten Temperbedingungen der Proben. Auf diese Weise sollte in situ die Defektstruktur von CSZ bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden. Der Literaturüberblick zeigt, daß die Defektstruktur von Zirkonia entscheidend von der Anordnung der Sauerstoffionen und der Sauerstofffehlstellen bestimmt wird. Als Untersuchungsmethode wurde daher Neutronenbeugung ausgewählt,

da die Streulänge von Sauerstoff für Neutronen fast genau so groß ist wie die von Zirkonium, während bei Röntgen- oder bei Elektronenbeugung die Streulänge von Sauerstoff erheblich kleiner ist als die von Zirkonium.

2. Zirkonia

2.1. Vorkommen und Phasendiagramm von reinem ZrO_2

Reines ZrO_2 kommt in drei gut bekannten Modifikationen vor. Von Raumtemperatur bis etwa 1400 K ist eine monokline Phase stabil. Die Kristallstruktur wurde von McCullough & Trueblood (1959) und Smith & Newkirk (1965) beschrieben, sie hat die Raumgruppe $P2_1/c$ und kann als verzerrte Fluoritstruktur interpretiert werden. Im Gegensatz zur Fluoritstruktur sind die Zirkoniumionen allerdings nur siebenfach mit Sauerstoff koordiniert. Oberhalb von 1440 K wandelt sich monoklines ZrO_2 mittels einer martensitischen Phasenumwandlung in eine tetragonale Phase der Raumgruppe $P4_2/nmc$ um, die bis 2230 K stabil ist (Heuer & Rühle (1985)). Deren Struktur wurde von Teufer (1962) beschrieben. Sie läßt sich aus der Fluoritstruktur durch eine leichte Verschiebung der Sauerstoffe aus den idealen Fluoritlagen ableiten. Die Zirkoniumionen sind achtfach koordiniert. Oberhalb 2370 K bis zum Schmelzpunkt bei 2680 K ist die kubische Phase stabil, die die Fluoritstruktur besitzt. Es ist allerdings nicht sicher, ob reines, stöchiometrisches, kubisches ZrO_2 existiert, oder ob die beobachtete Phase nicht doch ein Sauerstoffdefizit aufweist (Stubican & Ray (1977) und Aldebert & Traverse (1985)).

Monoklines ZrO_2 kommt als Mineral Baddeleyit in einigen Lagerstätten in Australien und Südafrika vor (Rahmdohr & Strunz (1978)). Der größte Teil der Produktion von 60 % des Zr wird allerdings aus dem Mineral Zirkon (ZrSiO_4) gewonnen mit einer Jahresproduktion von etwa 100000 t. Insgesamt ist Zr mit einem durchschnittlichen Anteil von 160 g/t ein recht häufiger Bestandteil der Erdkruste.

2.2. Stabilisierung von ZrO_2

Durch den Zusatz von zwei- und dreiwertigen Metallionen kann die kubische Phase stabilisiert werden. Je nach Anteil der Fremdmetalle wird eine teilweise oder eine vollständige Stabilisierung erreicht. Vollständig stabilisiertes ZrO_2 (cubic stabilized Zirconia) liegt als kubischer Mischkristall vor, dessen Struktur, ebenso wie die des reinen, kubischen ZrO_2 , die Fluoritstruktur ist. In teilstabilisiertem (partially stabilized Zirconia, PSZ) finden sich tetragonale und monokline Ausscheidungen in der Matrix des kubischen Mischkristalls. Für die Dotierung werden im allgemeinen Calcium (cal-

zium stabilized zirconia, CSZ), Magnesium, Yttrium (yttrium stabilized Zirconia, YSZ) und Ytterbium verwendet. Der Stabilisierungsvorgang ist für alle Dotierungsmetalle prinzipiell gleich. Die Metalle ersetzen ein Zirkonium und zum Ladungsausgleich bleibt pro zweiwertigem Metallion ein Sauerstoffplatz unbesetzt und für je zwei dreiwertige Metallionen ein Sauerstoffplatz.

Die Bruchfestigkeit, Temperaturwechselbeständigkeit und die Ionenleitfähigkeit stabilisierter Zirkonia sind um ein Vielfaches besser als die von reinem ZrO_2 , und können zudem durch die Veränderung der Dotierung in weiten Grenzen variiert werden.

2.3. Verwendung von stabilisiertem Zirkonia

Da die martensitische Phasenumwandlung vom monoklinen zum tetragonalen ZrO_2 mit einem Volumensprung von 3 % verbunden ist, ist reines ZrO_2 als Keramik nur für den Einsatz bei Temperaturen unterhalb der martensitischen Phasenumwandlung geeignet. Um eine dichte Keramik zu erhalten, muß bei Temperaturen weit oberhalb 1200 K gesintert werden, sodaß die Keramik beim Abkühlen auf jeden Fall die Phasenumwandlung durchläuft.

Aus teilstabilisiertem Zirkonia (PSZ) lassen sich Keramiken von extremer Festigkeit herstellen, die durch die Umwandlung tetragonal nach monoklin gefestigt werden. Einen Überblick geben Evans & Cannon (1986), Becher (1986) und Claussen (1985). Der hohe thermische Ausdehnungskoeffizient von $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und der Wert des Elastizitätsmoduls von etwa 200 MN/mm² (Uppenbrock (1988 a,b)), ermöglichen die Kombination mit Stahl, dessen Werte fast identisch sind. Anwendungen ergeben sich z.B. für den teilweisen oder vollständigen Ersatz von Stahl in Verbrennungsmotoren (Heinrich, Langer & Siebels (1988) und McLean (1988)). Die geringe Wärmeleitfähigkeit von nur 2,9 W/m K bewirkt eine ideale Isolierung der Verbrennungszone vom Stahl der Zylinderwandung.

Die gute Ionenleitfähigkeit von ZrO_2 bei Temperaturen oberhalb 800 K wurde bereits um die Jahrhundertwende von Nernst (1899) erkannt. Anwendungsmöglichkeiten bestehen für Sauerstoffsensoren, z. B. in der LAMBDA-Sonde, oder als Sauerstofflieferant in Brennstoffzellen.

Dank des hohen Brechungsindex, der hohen Härte und der Möglichkeit die Dispersion durch verschiedene Metallocdotierungen zu verändern, wird

kubisch stabilisiertes Zirkonia auch in der Schmucksteinindustrie als Diamant-imitation verwendet.

2.4. Phasendiagramm des Systems $\text{ZrO}_2\text{--CaO}$

Das Phasendiagramm des binären Systems $\text{ZrO}_2\text{--CaO}$ für Temperaturen oberhalb 950 K ist von Hellmann und Stubican (1983) beschrieben worden (Abb. 1). Die reine, monokline ZrO_2 -Phase ist stabil bis etwa 1423 K, die tetragonale Phase bis 2643 K. Oberhalb dieser Temperatur ist bis zum Schmelzpunkt bei 2983 K die kubische Phase stabil (Barker et al. (1973)). Bei 20 Mol % CaO tritt eine geordnete Struktur auf, die sogenannte Φ_1 Phase, deren Struktur bisher nur für die analoge Hafniumverbindung teilweise bekannt ist (Allpress, Rossel & Scott (1975)). Diese monokline Phase, Raumgruppe C2/c, läßt sich als geordnete Überstruktur der Fluoritstruktur beschreiben. Die Orientierungsbeziehungen und die Gitterkonstanten sind in Tabelle 1 aufgelistet. Charakteristische Merkmale der Φ_1 Phase sind Sauer-

Gitterkonstanten:	Beziehung zur Fluoritstruktur:
a: 1,7698(2) nm	a: $[222]_f$
b: 1,4500(1)	b: $[\bar{2}20]_f$
c: 1,2021(1)	c: $\frac{1}{2} [\bar{3}\bar{3}2]_f$
β : 119.468(6) °	

Tabelle 1. Kristallographische Daten der Φ_1 Phase.

stoffleerstellenpaare unter einem Abstand von $1/2 \langle 111 \rangle_F$, deren direkte Nachbarn alle Hafniumionen sind, sowie eine Ordnung der Kationen. Eine Strukturbestimmung der Zirkonia Φ_1 Phase wird derzeit durchgeführt (Marxreiter (1988)).

Das Eutektikum der kubischen Mischphase geben Hellmann & Stubican (1983) bei 1413 ± 40 K und $17,0 \pm 0,5$ Mol % CaO an. Abweichend davon geben Marder et al. (1983) das Eutektikum bei 1273 K und 15 Mol % CaO an. Die Unterschiede lassen sich dadurch erklären, daß die Ordnungsprozesse auf dem Metalluntergitter, die die Dekomposition der kubischen Mischphase in die tetragonale Mischphase und die Φ_1 Phase bewirken, sehr langsam ablaufen und es somit extrem schwierig ist ein echtes thermodynamisches Gleichgewicht zu erzielen.

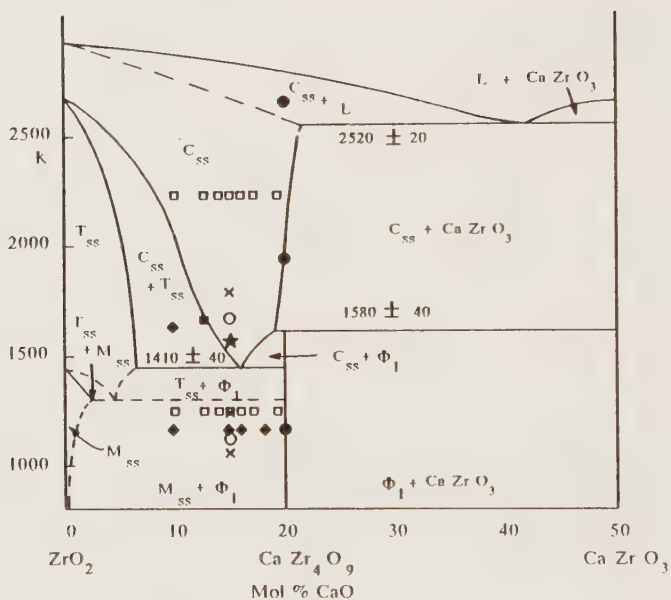


Abb. 1 isobares Teilphasendiagramm des binären Systems $\text{ZrO}_2 - \text{CaO}$. Die Symbole zeigen die Temperaturbedingungen und die Zusammensetzung der in der Literatur verwendeten Proben; Druck 1 bar nach Hellmann und Stubican (1983)

- Carter & Roth (1968)
- Allpress & Rossel (1975)
- ◆ Hudson & Moseley (1976)
- Faber, Mueller & Cooper (1978)
- Morinaga & Cohen (1979, 1980)
- × Lorenz (1988)
- ★ Diese Arbeit

2.5. Literaturüberblick über die Defektstruktur des CSZ

Die bisherige Interpretation der Defektstruktur des CSZ enthält recht widersprüchliche Beschreibungen. Der Vergleich ist ferner dadurch erschwert, daß die Zusammensetzung der Proben, die Meßtemperaturen sowie die Temperbehandlungen der Proben von Arbeit zu Arbeit variieren. Im folgenden soll

ein Überblick über die in der Literatur vorliegenden Beschreibungen gegeben werden. Im Phasendiagramm in Abb. 1 sind jeweils die Positionen der verwendeten Proben angegeben.

Carter & Roth (1968) verwendeten gesinterte Proben einer Zusammensetzung von 9,8 bis 19 Mol % CaO, sowie einen Einkristall mit 14,2 Mol % CaO. Die Proben wurden bei 2270 K gesintert und dann auf Raumtemperatur abgeschreckt. Ein zweiter Satz von Proben war anschließend bei 1370 K getempert worden. Die Proben, die bei 2270 K gesintert worden waren, zeigten in den Neutronenpulverdiagrammen zusätzlich zu den Braggreflexen der kubischen Mischphase einen stark modulierten Untergrund, während bei den Proben, die bei 1370 K gesintert worden waren, zusätzliche Reflexe auftraten. Diesen Unterschied führten sie auf einen Ordnungs-Unordnungsübergang zurück. In der Hochtemperaturphase liegen die Sauerstofflücken ungeordnet vor. Die Sauerstoffionen besetzen statt der 8(c) Position statistisch die 32(f) Position, wobei eine Verschiebung der Sauerstoffionen um 0,02 nm ($\Delta a/a=0,04$) in Richtung $\langle 111 \rangle$ angegeben wird. Den Übergang zu der Tieftemperaturphase beschreiben sie durch eine Ordnung der Sauerstofflücken.

Allpress & Rossel (1975) verwendeten eine Zusammensetzung mit 20 Mol % CaO. Die Sinterzeiten betrugen 170 Stunden bei 1273 K. Eine zweite Probe der gleichen Zusammensetzung wurde aus der Schmelze hergestellt und nicht weiter gesintert. Eine dritte Probe der Zusammensetzung 15 Mol % CaO wurde bei 1900 K gesintert und im Ofen abgekühlt. Weitere Proben bestanden aus der analogen Verbindung des Hafniumoxids (cubic stabilized Hafnia, CSH). Allpress & Rossel interpretierten die diffusen Maxima, die sie in Elektronenbeugungsaufnahmen beobachteten, über Mikrodomänen in der ungeordneten Matrix des ZrO_2 bzw. HfO_2 . Sie bevorzugten dieses Modell eines heterogenen Aufbaus des Kristalls gegenüber einer homogenen Defektstruktur aus zwei Gründen. Erstens änderte sich die diffuse Streuung nur geringfügig mit einer Veränderung des Chemismus und zweitens beobachteten sie in elektronenmikroskopischen Aufnahmen einen unregelmäßigen Kontrast. Aus der Halbwertsbreite der diffusen Maxima schlossen sie auf eine Größe der geordneten Bereiche von etwa 0,30 bis 0,50 nm. Diese Annahme wurde von der Verteilung des Kontrastes in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen unterstützt. In den Hafniaprobe traten zusätzliche, scharfe Reflexe auf, die sie der Φ_1 Phase zuordneten. Die diffusen Maxima bei CSZ und CSH interpretierten sie als Vorläufer der Φ_1 Phase, da die Lagen der diffusen Maxima in

etwa mit den Lagen übereinstimmen, die für die Φ_1 Phase zu erwarten gewesen wären. Für CSH stimmten zudem die Intensitäten der diffusen Maxima in grober Näherung mit denen der Φ_1 Phase überein. Zur Erklärung der Defektstruktur des CSZ machten sie jedoch keinen Strukturvorschlag für die Mikrodomänen.

Steele & Fender (1974) benutzten yttriumstabilisierte Zirkonia (YSZ) mit Zusammensetzungen von 9, 11 und 13 mol % Y_2O_3 , die bei 1673 – 1723 K gesintert worden waren, für Neutronenpulveruntersuchungen. Ihre Analyse der Braggreflexe ergab im Gegensatz zu Carter & Roth (1968), eine Verschiebung der Sauerstoffionen um $\Delta a/a = 0,07$ in Richtung $\langle 100 \rangle$. Weiterhin erhielten sie Anzeichen dafür, daß ein nur geringer Anteil der Sauerstoffionen in $\langle 111 \rangle$ verschoben ist. Diese zweite Verschiebungsrichtung führten sie auf die Verschiebung von zweiten Nachbarn der Leerstelle zurück und auf die Verschiebung von Sauerstoffionen in einem Cluster aus zwei gepaarten Leerstellen. Aus der Analyse der Braggreflexe eines Kristalls, der 13 mol % Yb enthielt, bestimmten sie eine Verschiebung der Metallionen um $\Delta a/a = 0,022$ in $\langle 111 \rangle$. Neben den Braggreflexen beobachteten sie einen ausgeprägt modulierten diffusen Untergrund. Bei Einkristallmessungen beobachteten sie, daß diese diffuse Streuung kaum von der Einstrahlrichtung abhing. Auch aus ihrer Analyse dieses diffusen Untergrundes schloßen sie auf eine Verschiebung der Sauerstoffionen in Richtung $\langle 100 \rangle$ und der Metallionen in $\langle 111 \rangle$.

Hudson & Moseley (1976) untersuchten mittels Elektronenbeugung und Elektronenmikroskopie CSZ mit Zusammensetzungen von 10 bis 18 Mol % CaO. Die Proben wurden für 35 bis 40 Tage bei 1370 K gesintert. Neben diffusen Maxima, deren Intensität mit steigendem CaO-Gehalt zunahm, beobachteten sie scharfe Reflexe, die durch die Symmetrie der Fluoritstruktur verboten sind und deren Intensität mit zunehmendem CaO-Gehalt abnahmen. Die 'extra' Reflexe interpretierten sie als monoklines ZrO_2 . Dieses liegt ebenso wie die Mikrodomänen, welche sie der diffusen Streuung zuordneten, kohärent in einem Einkristall aus ungeordneter Matrix des CSZ. Einen Strukturvorschlag der Defektstruktur des CSZ machten sie nicht, vermuteten aber, daß ein Cluster vorliegen könnte, wie ihn Thornber, Bevan & Graham (1968) beschrieben haben. In diesem Cluster liegt ein Leerstellenpaar im Abstand $1/2 \langle 111 \rangle$ quer über den mit einem Metallion gefüllten Sauerstoffoktaeder vor (vergleiche auch Kapitel 5.2).

Faber, Mueller & Cooper (1978) benutzten Einkristalle der Zusammensetzung 15 Mol % CaO und 18 Mol % Y_2O_3 . Ein Teil der Kristalle wurden für 400 Stunden bei 1675 K getempert, ein anderer Teil ebenfalls für 400 Stunden bei 1250 K. Bei Raumtemperatur wurde jeweils ein Datensatz mittels elastischer Neutronenbeugung bestimmt. In dem Datensatz des Kristalls, der bei 1250 K getempert worden war, beobachteten sie Reflexe, die in der Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ systematisch ausgelöscht wären. In ihrer Strukturverfeinerung interpretierten sie diese zusätzlichen Reflexe durch eine Symmetriee erniedrigung, die aus einer Verschiebung der Sauerstoffionen in Richtung $\langle 100 \rangle$ um den Betrag $\Delta a/a = 0,044$ resultiert. In ihrem Modell eines homogenen Einkristalls sind dabei die Sauerstoffionen abwechselnd in $\langle 100 \rangle$ und in $\langle \bar{1}00 \rangle$ verschoben. Diffus gebeugte Intensität beschrieben sie nicht, ebenso keine Verschiebung der Kationen.

Morinaga, Cohen & Faber (1979,1980) beschrieben die gemittelte und die Defektstruktur von CSZ und YSZ. Die Proben hatten eine Zusammensetzung von 13 Mol % CaO, bzw 10,5 Mol % Y_2O_3 , und wurden bei 1673 K für 2,5 Stunden getempert und anschließend auf Raumtemperatur abgeschreckt. Ihre Strukturverfeinerung der Röntgeneinkristalldaten lieferte eine Verschiebung in $\langle 111 \rangle$ um $\Delta a/a = 0,05$. Im YSZ beobachteten sie zusätzlich noch eine Verschiebung der Kationen in $\langle 111 \rangle$ um $\Delta a/a = 0,015$, die sie nicht im CSZ fanden. In ihrer Interpretation der diffus gebeugten Intensität kommen sie zu ähnlichen Verschiebungen. Die diffusen Streuphänomene, die sie in einem Ausschnitt der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone beobachteten, interpretierten sie mittels Nahordnung der Sauerstofffehlstellen und deren nächsten Nachbarn. Ferner ergaben ihre Rechnungen, daß die Sauerstofffehlstellen als nächste Nachbarn der Calciumionen vorliegen. Im Gegensatz dazu waren Allpress, Rossel & Scott (1975) bei ihrer Strukturbestimmung der Hafnia- Φ_1 Phase zu dem Ergebnis gekommen, daß Calcium als zweitnächster Nachbar der Sauerstofffehlstellen vorliegt. Morinaga, Cohen & Faber (1980) bestimmten außerdem die Positionen aller Φ_1 Reflexe in dem Ausschnitt der $[1, -1, 0]$ Zone, den sie gemessen hatten und verglichen die beobachteten Intensitäten mit berechneten. Als Modell der Φ_1 Phase verwendeten sie die Strukturbeschreibung von Allpress, Rossel & Scott (1974) für die Hafnia Φ_1 Phase und ersetzten Hf durch Zr. Es zeigte sich keinerlei Korrelation zwischen den beobachteten und den derart berechneten Intensitäten. Daraus schloßen

Morinaga, Cohen & Faber (1980), daß in stabilisiertem Zirkonia keine Mikrodomänen einer geordneten Phase analog zur Φ_1 Phase vorliegen.

Ho (1983) gab einen Überblick über das Problem der Ionenleitfähigkeit und der Stabilisierung von Zirkonia aus der Sicht des Chemikers. Aus dem Vergleich mit anderen Verbindungen des Zr kam er zu dem Schluß, daß das Zr bei seiner hohen Ladung von +4 einen zu kleinen Ionenradius besitzt, um eine rein ionische Bindung einzugehen. Bei dieser zumindest teilweisen kovalenten Bindung bevorzugt das Zirkonium offensichtlich eine siebenfache Koordination, wie sie in monoklinem ZrO_2 verwirklicht ist. Bei einem Sauerstoffstellenanteil von etwa 8,5 % sind 50 % der Zirkoniumionen siebenfach koordiniert, wodurch das Maximum der Stabilisierung der kubischen Phase erreicht wird.

Butler, Catlow & Fender (1983) berechneten die Gitterenergien für die zwei verschiedenen Modelle. Sie kamen zu dem Ergebnis, daß die Gitterenergien für einfache Leerstellen mit benachbarten Ca-Ionen (Morinaga, Cohen & Faber (1979,1980)) und für Mikrodomänen mit fluoritähnlicher Struktur (Allpress & Rossel (1975)) fast identisch sind. Das Mikrodomänenmodell hat eine um 0,09 eV pro Calciumion niedrigere Energie. Daher kann vermutet werden, daß beide Strukturtypen gleichzeitig vorliegen werden.

Horiuchi et al. (1984) untersuchten an einem Neutronenflugzeitspektrometer mit Yttrium stabilisierte Einkristalle bei Raumtemperatur, bei 1040 K und nochmals bei 1040 K mit einer angelegten Gleichspannung von 7,8 V. In ihrer Strukturverfeinerung der Braggreflexe verglichen sie ein Modell mit Verschiebung der Sauerstoffe in $\langle 111 \rangle$ und ein Modell mit Verschiebungen sowohl in $\langle 111 \rangle$, als auch in $\langle 100 \rangle$. Die Verschiebung in $\langle 111 \rangle$ interpretierten sie als Splitatommodell für starke anharmonische Schwingungen. Die Verschiebung in $\langle 100 \rangle$ führten sie auf statische Verschiebung der Sauerstoffe und auf Verschiebung aufgrund der Mobilität der Sauerstoffe zurück. Das Auftreten von diffuser Streuung beschrieben sie nicht.

Andersen et al. (1985,1986) und Osborn et al. (1986) unterstützen in ihren Arbeiten über yttriumstabilisiertes ZrO_2 das Mikrodomänenmodell. Die Proben hatten eine Zusammensetzung von 9,4 bis 18 Mol % Y_2O_3 . Gemessen wurden integrale und rein elastische Neutronenbeugung, ohne vorherige Temperung der Kristalle, bei Raumtemperatur bis 2173 K. Sie beschrieben zwei verschiedene Beugungsphänomene, zum einen diffuse Maxima, die sie als

Satelliten mit einem Beugungsvektor von $\pm(0,4 \ 0,4 \ \pm 0,8)$ indizierten, zum anderen breite Peaks an den Positionen der ausgelöschten Reflexe. Diese breiten Peaks traten nur in den Proben mit einem Y_2O_3 -Gehalt von weniger als 12 Mol % auf. Die breiten Peaks interpretierten sie als Streuanteil von tetragonal verzerrten Bereichen des Kristalls. Den zweiten Streuanteil beschrieben sie durch eine korrelierte Verteilung von Mikrodomänen. Die Mikrodomänen sind aufgebaut aus einem Paar von Sauerstoffleerstellen unter einem Abstand von $1/2 \langle 111 \rangle$, mit einem Metallion zwischen beiden Leerstellen. Die nächsten Sauerstoffnachbarn sind in Richtung $\langle 100 \rangle$ auf die Leerstellen zu verschoben, während die nächsten Metallionen in Richtung $\langle 111 \rangle$ von den Leerstellen weg verschoben sind. Genaue Informationen über den Betrag der Verschiebung gaben sie nicht an. Mit diesem Modell erzielten sie eine qualitative Übereinstimmung der Rechnungen mit den beobachteten Werten.

An Kristallen mit 15 mol % CaO wurde von Lorenz (1988) in situ bei 1170, 1370 und 1770 K rein elastische Neutronenbeugung durchgeführt. Die Messung bei 1770 K war die erste Messung der Intensität der Braggreflexe an einem Einkristall von CSZ im Stabilitätsbereich der kubischen Mischphase. An die beobachteten Intensitäten wurden Modelle angepaßt, welche die thermische und statische Auslenkung der Sauerstoffionen durch einen anharmonischen Temperaturfaktor und/oder ein Splitatom – Modell beschreiben. Bei 1170 und 1370 K ergaben die Rechnungen für ein Splitatom – Modell mit einer Verschiebung in $\langle 100 \rangle$ und für ein Modell mit anharmonischen Temperaturfaktoren bis zu sechster Ordnung keine signifikanten Unterschiede. Die Verschiebungsrichtung $\langle 100 \rangle$ und die Größenordnung der Verschiebung der Sauerstoffionen von $\Delta a/a = 0,045(3)$ stimmten mit den Ergebnissen von Faber, Mueller & Cooper (1978) überein. Für 1770 K mußten sowohl anharmonische Temperaturfaktoren, als auch Zwischengitterplätze verwendet werden. Es wurden zwei Modelle verglichen, bei denen entweder ein zusätzlicher Platz auf (x, x, x) , mit $x = 0,12$, oder auf $(1/4, 1/4, 1/2)$ besetzt wurde. Die R-Werte der Verfeinerung und die Differenzfouriersynthesen waren für beide Modelle so ähnlich, daß keines der Modelle definitiv ausgeschlossen werden konnte. Darüber hinaus wurde von Lorenz (1988) bei Raumtemperatur und bei 1770 K auch diffuse Beugung beobachtet, die sich in drei Teile gliedern läßt. Erstens schwache diffuse Bänder, zweitens diffuse Maxima, die sich mit einem Satellitenvektor von $\pm (0,4 \ 0,4 \ \pm 0,8)$ um die Braggreflexe indizieren lassen und drittens schwache Reflexe bei $(1,83 \ 1,83 \ 1,83)$ und $(1,92 \ 1,92 \ 1,92)$.

2.6. Ziel der Arbeit

Der vorangegangene Literaturüberblick zeigt, daß alle bisherigen Arbeiten über die Defektstruktur des mit Calcium stabilisierten ZrO_2 bei Raumtemperatur an abgeschreckten Proben durchgeführt wurden. In allen Arbeiten wurde angenommen, daß während des Abschreckprozesses keine meßbaren Veränderungen in der Probe auftreten. Ferner wurden fast alle quantitativen Aussagen mittels Braggstreuung gemacht. Lediglich Morinaga, Cohen & Faber (1980) geben eine quantitative Interpretation der diffusen Röntgenstreuung. Diese Arbeit ist auch die einzige, in der Proben verwendet wurden, die im Stabilitätsbereich der kubischen Mischphase getempert worden waren. Alle anderen Arbeiten verwendeten für Aussagen über die Defektstruktur Kristalle, die bei Temperaturen unterhalb des Eutektikums getempert worden waren. Bei der Interpretation der Ergebnisse muß daher berücksichtigt werden, daß nicht mehr der reine kubische Mischkristall vorliegt. Nur in den Arbeiten von Andersen et al. (1986) und Osborn et al. (1986,1987) wird die Defektstruktur des mit Yttrium stabilisierten Zirkonia in situ bei hohen Temperaturen durch quantitative Auswertung der diffusen Streuung beschrieben. Die Arbeit von Lorenz (1988) ist die einzige, in der calciumstabilisiertes Zirkonia in situ bei hohen Temperaturen untersucht wurde. In dieser Arbeit wurde allerdings nur die gemittelte Struktur bestimmt.

Für die Beschreibung der Defektstruktur des CSZ werden zwei verschiedene Modelle verwendet. Allpress & Rossel (1975) und Hudson & Moseley postulieren einen heterogenen Aufbau des Kristalls. Sie vermuten kleine Mikrodomänen der Φ_1 Phase in der Matrix des kubischen Kristalls. Faber, Mueller & Cooper (1978) und Morinaga, Cohen & Faber (1979,1980) vermuten einen in sich homogenen Kristall, in dem die Sauerstoffionen um die Fehlstellen relaxiert sind. Dabei geben sie allerdings mit $\langle 100 \rangle$ bzw. $\langle 111 \rangle$ verschiedene Verschiebungsrichtungen für die Sauerstoffionen an. Bei der Beschreibung der Defektstruktur des YSZ wird $\langle 100 \rangle$ als Verschiebungsrichtung angegeben (Steele & Fender (1977) und Andersen et al. (1985,1986)). Andersen et al. (1985,1986) beschreiben eine Mikrodomäne aus zwei gepaarten Leerstellen, die sie allerdings nicht mit einer Struktur analog zur Φ_1 Phase in Verbindung bringen. Aus der Literatur zeichnet sich also ein sehr widerspruchsvolles Bild der Defektstruktur des CSZ.

Das Ziel der Arbeit war daher die Messung der diffusen Neutronenstreuung an mit Calcium stabilisierten Einkristallen bei Raumtemperatur und bei Temperaturen oberhalb 1500 K. Eine quantitative Interpretation der diffusen Streuung sollte die genaue Beschreibung der Defektstruktur des CSZ bei Raumtemperatur und bei hoher Temperatur ermöglichen. Insbesondere sollte versucht werden die folgenden offenen Probleme zu lösen: Welches ist die korrekte Verschiebungsrichtung und der korrekte Verschiebungsbetrag der Sauerstoffionen? Sind die Calciumionen direkte oder übernächste Nachbarn der Sauerstofffehlstellen? Gibt es in der Defektstruktur Mikrodomänen mit der Struktur der Φ_1 Phase? Welchen Einfluß hat der Abschreckvorgang auf die Defektstruktur und damit auf die diffuse Streuung?

3. Experimentelles

3.1. Neutronenstreuofen

Für die vorliegende Arbeit wurde der von Lorenz (1988) gebaute Neutronenstreuofen in umgebauter Form benutzt. Dieser Ofen, Abb. 2, ist als Spiegelofen konstruiert. Im gemeinsamen Brennpunkt zweier koaxialer, sich überlappenden Rotationsellipsoide befindet sich der Kristall, im jeweils anderen Brennpunkt ein Heizelement. Die gemeinsame Achse der Rotationsellipsoide steht senkrecht zur Streuebene. Die Bewegung des Kristalls erfolgt in der Geometrie der Eulerwiege. Der ganze Ofen kann mit einem Kreutztisch auf dem Drehteller des Diffraktometers so zentriert werden, daß die Symmetrieachse des Ofens mit der ω -Achse übereinstimmt. Die Kristallhalterung ragt seitlich in den Ofen hinein und entspricht der Φ -Achse. Die Kristallhalterung kann weiter um die χ -Achse gedreht werden. Eine genaue Beschreibung des Ofens findet sich bei Lorenz (1988).

3.1.1. Umbau des Ofens

In der Originalversion des Ofens bestand die Kristallhalterung aus einer Justiervorrichtung und dem in dieser Justiervorrichtung befestigten Kristallträger in Form eines Keramikrohr, welches seitlich in den Ofen hineinragte. Die Justiervorrichtung gestattete die Zentrierung des Kristalls auf den Ofenmittelpunkt. Dazu wurde der Kristall mittels zweier Paare von Stellschrauben in der Höhe verschoben und um eine zu ω parallele Achse geschwenkt. Der Kristallträger konnte weiterhin um seine eigene Achse gedreht und parallel zu dieser Achse verschoben werden.

Für die Orientierung des Kristalls war eine manuelle Drehung des Kristalls um die χ - und die Φ -Achsen in der Standardaufstellung der Eulerwiege vorgesehen. Die Φ -Achse erlaubte eine Umdrehung um volle 360° . Die Drehung um die χ -Achse war durch die Konstruktion des Ofens eingeschränkt auf einen Winkelbereich von $\pm 14^\circ$ um die $\chi=90^\circ$ Stellung.

Wurde ein Kristall derart orientiert aufgeklebt, daß eine seiner Hauptachsen mit der Φ -Achse parallel liegt, so konnten durch Drehung um diese Achse verschiedene Streuebenen eingestellt werden. Jede dieser Streuebenen konnte dann durch die rechnergesteuerte Drehung um ω und 2Θ abgerastert werden.

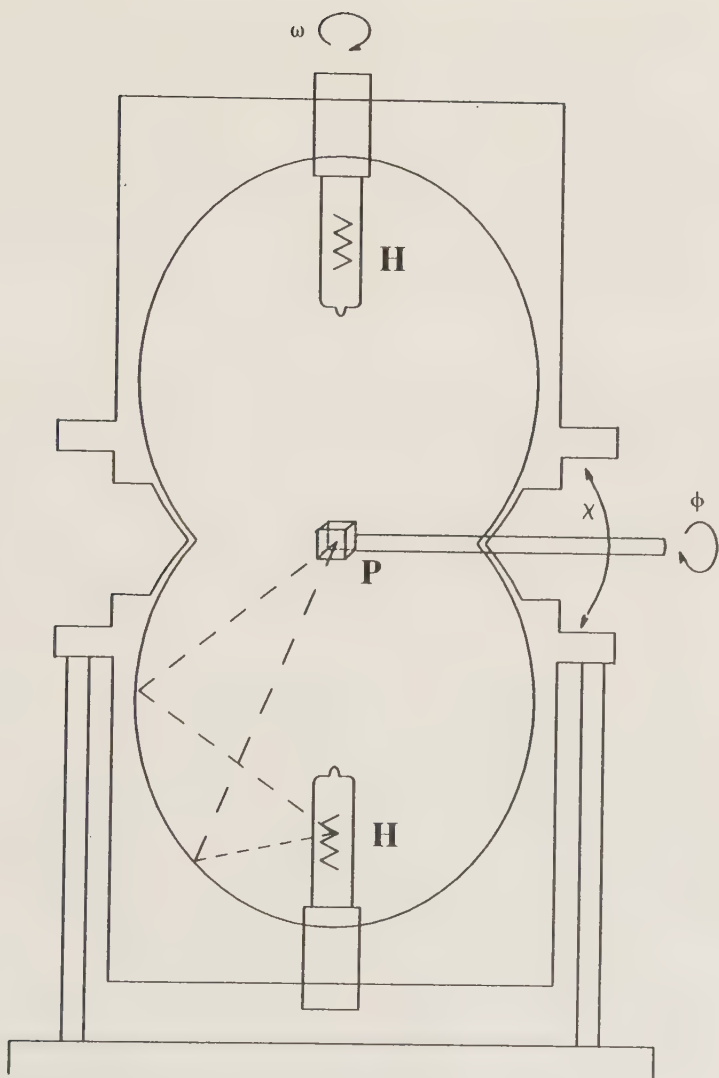


Abb. 2 Schematische Darstellung des Spiegelofens nach Lorenz (1988). Die Probe P wird von den beiden Heizlampen H geheizt und kann um die Achsen χ und ϕ gedreht werden. Der ganze Ofen kann um die ω Achse gedreht werden.

Der Nachteil dieser Konstruktion liegt darin, daß die Orientierung des Kristalls manuell erfolgen mußte. Dies bedingt eine erhöhte Strahlenbelastung des Experimentators. Zum anderen war die Einstellung sehr zeitraubend und nicht sehr genau reproduzierbar. Der wesentliche Nachteil war allerdings, daß nur Braggreflexe und diffuse Streubeiträge gemessen werden konnten, die in einer dieser einstellbaren Steuebenen lagen. Die nicht in dieser Streuebene liegenden Reflexe können noch von Hand eingestellt werden, für diffuse Streubeiträge war dies unmöglich, da keinerlei reproduzierbare Einstellung und Ablesung des Winkels χ möglich war.

Aus diesem Grunde wurde die Halterung des Ofens so umgebaut, daß auch die Drehungen um χ und Φ von Schrittmotoren bewegt und von Drehgebern überwacht werden. Im Zuge des Umbaus wurde der Einstellbereich von χ auf $\pm 22,5^\circ$ erweitert.

Die Kristallhalterung besteht jetzt aus folgenden Teilen:

I: χ -Achse mit Schrittmotor und Drehgeber, Winkelauflösung: $0,01^\circ$.

II: Φ -Achse mit Schrittmotor und Drehgeber, Winkelauflösung: $0,01^\circ$.

Bedingt durch das Gewicht der Drehgeber und Schrittmotoren mußte die Konstruktion der Mechanik recht massiv ausfallen. Wegen des hohen Gewichtes und wegen der räumlichen Enge der Halterung der Φ -Achse wurde auf einen Kreuzschlitten zur Zentrierung des Kristalls auf die Φ -Achse verzichtet. Bei der Montage des Kristalls auf die Φ -Achse muß daher sichergestellt sein, daß der Kristall exakt zentriert ist. Dazu wurde ein Drehtisch verwendet, der das genaue Umkleben des Kristalls von einem Goniometerkopf auf die Φ -Achse gestattet.

In der derzeitigen Konstruktion des Ofens können nun alle Eulerwinkel rechnergesteuert eingestellt werden, sodaß der Ofen zu einem automatischen Einkristalldiffraktometer für Hochtemperaturuntersuchungen geworden ist. Somit kann ein Kristall in beliebiger Orientierung montiert und mit Hilfe von Programmen die Orientierungsmatrix bestimmt werden. Auf diese Weise können jetzt die Reflexe automatisch gemessen und beliebige Geraden im reziproken Raum abgerastert werden. Durch die Konstruktion der Motorenhalterung sind die Eulerwinkel mit folgenden Einschränkungen einzustellen :

- 2Θ : keine Einschränkung durch den Ofen
- ω : bis maximal $2\Theta - 12,5^\circ$
- χ : $90,0^\circ \pm 22,5^\circ$
- Φ : 360°

Am Neutronenspektrometer MAN II des Forschungsreaktors München in Garching ergeben sich durch den Kollimator für den Primärstrahl noch folgende Einschränkungen:

- 2Θ : bis maximal $132,0^\circ$ (integrierendes Zählrohr)
- ω : größer $-34,0^\circ$

Das bisherige Meßprogramm am MAN II war auf die Geometrie der Eulerwiege ausgerichtet. Jeder Punkt im reziproken Raum wurde unter der Bedingung $\omega = \Theta$, also in 'bisecting' Geometrie angefahren. Wegen der starken Einschränkung von χ , ist bei Verwendung des Ofens mit dieser Geometrie nur ein sehr eingeschränkter Teil des reziproken Raumes erfaßbar. Daher wurde die Winkelberechnungsroutine des Meßprogrammes so umgeschrieben, daß nicht $\omega = \Theta$ vorgegeben wird sondern ein einstellbarer Wert für χ . Aus diesem wird dann ω berechnet und auf Abschattung und Einschränkungen überprüft. Liefert die Rechnung einen Wert für ω , der nicht einstellbar ist, so wird die Rechnung mit einem neuen Wert für χ wiederholt, bis ω einstellbar ist oder aber der einstellbare Bereich für χ erschöpft ist ohne eine Lösung für ω zu finden. Im letzteren Falle ist der reziproke Gitterpunkt nicht einstellbar.

Die Temperaturregelung des Ofens erfolgt mittels eines Regelkreises mit einem PID-Reglers der Firma Eurotherm, Modell 822. Dieser Regler erlaubt eine programmierte Temperatursteuerung mit bis zu 256 Einzelschritten, bei einer Einstellgenauigkeit von 0,1 K. Die Reproduzierbarkeit liegt bei 1 K. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem PtRh(EL18)-Thermoelement und wird auf einem x-t-Schreiber protokolliert.

3.2. Proben

3.2.1. Charakterisierung

Für die Untersuchungen wurden synthetische ZrO_2 Einkristalle der Firma H.Djehahirdjan in Monthey (Schweiz) verwendet. Diese wurden nach der Skult-Melting-Methode für die Verwendung in der Schmuckindustrie hergestellt.

Für alle verwendeten Proben liefern Guinier-Aufnahmen eine Gitterkonstante bei Raumtemperatur von 0,513 nm. Der Chemismus der Proben wurde in Zusammenarbeit mit H. Marxreiter (private Mitteilung) bestimmt. Dabei wurden folgende Methoden verwendet: I) Röntgenfluoreszenzanalyse, II) Berechnung aus Dichte und Gitterkonstanten nach Tabellen von Carter & Roth (1968) III) Spektralanalyse (ICP) und IV) naßchemisch durch Ca-Titration. Die verschiedenen Methoden ergeben leicht unterschiedliche Werte. Der zuverlässigste Wert wurde spektralanalytisch bestimmt. Dabei ergab sich ein CaO Anteil von 15 ± 1 Mol%. Dies entspricht einer chemischen Formel von $\text{Zr}_{0,85} \text{Ca}_{0,15} \text{O}_{1,85}$.

3.2.2. Probenhalterung

Für die Hochtemperaturmessung diffuser Streuphänomene mittels Neutronenbeugung ergeben sich spezielle Anforderungen an die Probenhalterung:

- I) Die Halterung muß thermisch stabil sein, um die mechanische Einstellgenauigkeit des Kristalls zu gewährleisten.
- II) Die Möglichkeit einer chemischen Reaktion mit dem Probenkristall muß ausgeschlossen sein. Bei den langen Meßzeiten, die erforderlich sind, könnten sonst im Laufe der Messung zusätzliche Streubeiträge durch Reaktionsprodukte entstehen, welche das Meßergebnis völlig verfälschen würden.
- III) Der Streubeitrag der Halterung muß möglichst gering sein. Da diffuse Streuphänomene im allgemeinen um den Faktor 10^{-2} bis 10^{-5} schwächer sind als die Braggreflexe, wäre ein Pulverring der Halterung von höherer Intensität als das zu messende Phänomen.

Da die diffuse Beugung von CSZ bei Temperaturen von 1550 K und mehr gemessen werden sollte, ist die Auswahl an Materialien, die diesen Kriterien gewachsen sind, sehr gering. Von genügender thermischer Stabilität sind nur noch Keramikzemente auf Oxidbasis. Lorenz (1988) hat ein Dreibein aus dünnen Al_2O_3 -Rohren benutzt, welches mittels eines ZrO_2 -Keramikzementes an den Probenkristall gekittet wurde. Ein einziges Al_2O_3 -Rohr hatte sich als zu weich erwiesen und konnte die mechanische Stabilität nicht mehr gewährleisten. Diese Halterung erfüllte allerdings nicht mehr das Kriterium III. In den

Messungen von Lorenz (1988) sind deutlich die Pulverringe des ZrO_2 -Kitts zu erkennen, deren Intensitäten von der gleichen Größenordnung sind wie die der diffusen Phänomene. Diesen Untergrund mittels einer Leermessung bestimmen zu wollen, ist unmöglich, da niemals die exakt selbe Menge von Kitt verwendet werden kann.

Die ursprüngliche Größe der Kristalle von etwa $50 \cdot 20 \cdot 20 \text{ mm}^3$ ermöglichte dann eine völlig neuartige Lösung des Problems. Aus dem Einkristall wurden ein etwa $11 \cdot 11 \cdot 11 \text{ mm}^3$ großer Würfel herausgeschnitten, an dessen einer Seite ein $2 \cdot 2 \cdot 40 \text{ mm}^3$ großer Stiel stehen gelassen wurde (Abb. 3).

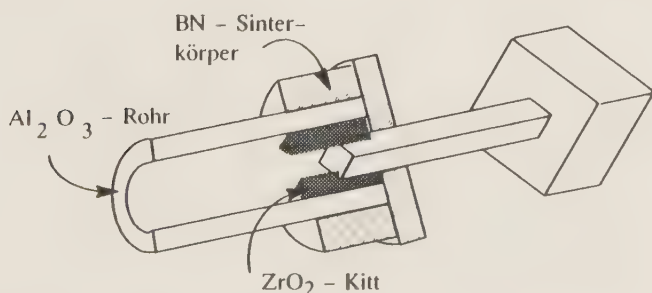


Abb. 3 Form des Probenkristalls und der Halterung

Der Stiel des aus einem Stück geschnittenen Kristalls ist mit einem ZrO_2 Kitt in einem Al_2O_3 -Rohr befestigt. Um die an der Kittstelle gebeugte Strahlung zu absorbieren, ist die Kittstelle mit zwei Ringen aus BN-Sinterkörpern ummantelt.

Dieser Stiel wurde stumpf auf ein Al_2O_3 -Rohr von 2 mm Durchmesser aufgekittet und die Kittstelle zusätzlich durch vier dünne Al_2O_3 Stäbe stabilisiert. Diese Kittstelle ist mindestens 15mm vom Brennpunkt des Ofens entfernt und damit keinen hohen Temperaturen mehr ausgesetzt. Zusätzlich wurde die Kittstelle mit BN-Sinterkörpern ummantelt, um eventuelle Streubeiträge der Kittstelle zu absorbieren (Abb. 3).

Bei einem Strahlquerschnitt von $20 \cdot 20 \text{ mm}^2$ am Probenort ist somit nur noch der Kopf des Kristalls im Strahl. Lediglich bei $\omega=90^\circ$ wird der Stiel vom Primärstrahl umspült. Der Streuanteil der Kittstelle wird auch in dieser Stellung vollständig absorbiert. Diese einzigartige Konstruktion des Kristall am

Stiel' ermöglicht also eine Messung der diffusen Streuung, die praktisch untergrundfrei ist.

Da die Kristalle nach der Methode des kalten Tiegels gezogen worden waren, besitzen sie keinerlei vorgegebene Orientierung. Nur durch den Umbau des Ofens, für die Steuerung von χ und Φ mit Drehgebern, war es daher möglich, diese Halterung für die Kristalle zu verwenden.

4. Messungen

4.1. Neutronenspektrometer MAN II

Alle Messungen wurden am Neutronenspektrometer MAN II des Forschungsreaktors in Garching (FRM) durchgeführt. Dieses Gerät erlaubt sowohl Messungen der integralen Neutronenbeugung in der Form eines konventionellen Zweikreisdiffraktometers, als auch rein elastische Messungen, für die der von der Probe reflektierte Strahl noch an einem Analysatorkristall reflektiert wird (Abb. 4). Wird der Analysatorwinkel $2\Theta_A$ variiert, so sind auch

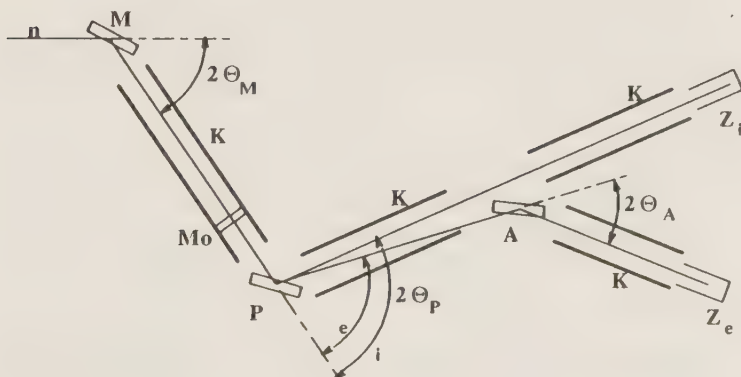


Abb. 4 Schematischer Aufbau des Neutronenspektrometers MAN II
Nach der Reflexion am Monochromator M wird der monochromatische Neutronenstrahl an der Probe P reflektiert und bei integraler Messung im Zählrohr Z_i gemessen. Bei elastischer Messung erfolgt eine weitere Reflexion am Analysator A, sodaß der Strahl im Zählrohr Z_e gemessen wird. Die Kollimatoren K begrenzen die Divergenz des Strahles. Der Monitor Mo ermöglicht die Messung der Primärstrahlintensität.

energiedispersive Messungen möglich.

Bei der rein elastischen Messung beträgt die gemessene Intensität pro Monitor nur etwa ein Siebtel der integral gemessenen. Dafür ist das Peak zu Untergrund Verhältnis erheblich besser, da inelastische diffuse Streubeiträge

abgeschnitten werden. Ferner ist die Winkelauflösung des Geräts in der elastischen Konfiguration verbessert.

Als Monochromator dient der 220 Reflex eines Kupfereinkristalls mit einem Beugungswinkel von $2\Theta_M = 56^\circ$, entsprechend einer Wellenlänge von 0,12 nm. Der Analysatorkristall ist ebenfalls ein Kupfereinkristall, als Reflex wird 111 benutzt, bei einem Analysatorwinkel von $2\Theta_A = 33^\circ$. In dieser Anordnung beträgt die Energieauflösung des Spektrometers etwa $\Delta E_a = 1$ meV, bzw. 0,242 THz. Der $\lambda/2$ Anteil beträgt etwa 1 %. Der Primärkollimator begrenzt den maximal einstellbaren Streuwinkel der Probe auf 130° für das integrale Zählrohr, bzw. 127° für das elastische Zählrohr.

Zwischen Monochromator und Probe ermöglicht ein Monitor in Form einer UF_6 Zählkammer die Messung statt auf konstante Zeit auf einen konstanten Neutronenfluß zu normieren. Für die Messung der gestreuten Neutronen werden 3He -Zählrohre verwendet.

Der Strahlengang kann unmittelbar vor der Probe, sowie zwischen Probe und Zählrohr durch Blenden eingegrenzt werden. Beide Blenden wurden mit 20×20 mm² so eingestellt, daß der reflektierte Strahl bis zu den größten Beugungswinkeln hin nicht abgeschnitten wird.

4.2. Raumtemperatur

Bei Raumtemperatur wurde die Intensität folgender Ebenen im reziproken Raum im integralen Modus gemessen:

- I) Die nullte Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone (Abb. 5)
- II) Die erste im F-Gitter erlaubte Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone (Abb. 6)
- III) Die nullte Schicht der $[0, -1, 0]$ Zone (Abb. 7)
- IV) Ein Ausschnitt aus der $[1, -1, 0]$ Zone von der $-0,2$ ten bis zur $+0,6$ ten Schicht in Schritten von 0,1 $[1, 1, 0]$ (Abb. 8)

In diesen und allen folgenden Abbildungen sind die Braggreflexe ausgespart und durch weiße Rechtecke dargestellt. Weiterhin sind die Teile des reziproken Raumes, die nicht gemessen werden konnten in der gleichen Weise dargestellt. Die unterste Höhenlinie entspricht 100 Counts, die weiteren Höhenlinien steigen linear an, mit einem Abstand von 50 Counts.

Alle Schichten wurden mit einer Schrittweite von 0,05 reziproken Gitterkonstanten in Richtung $\langle 110 \rangle$ und 0,05 reziproken Gitterkonstanten in Rich-

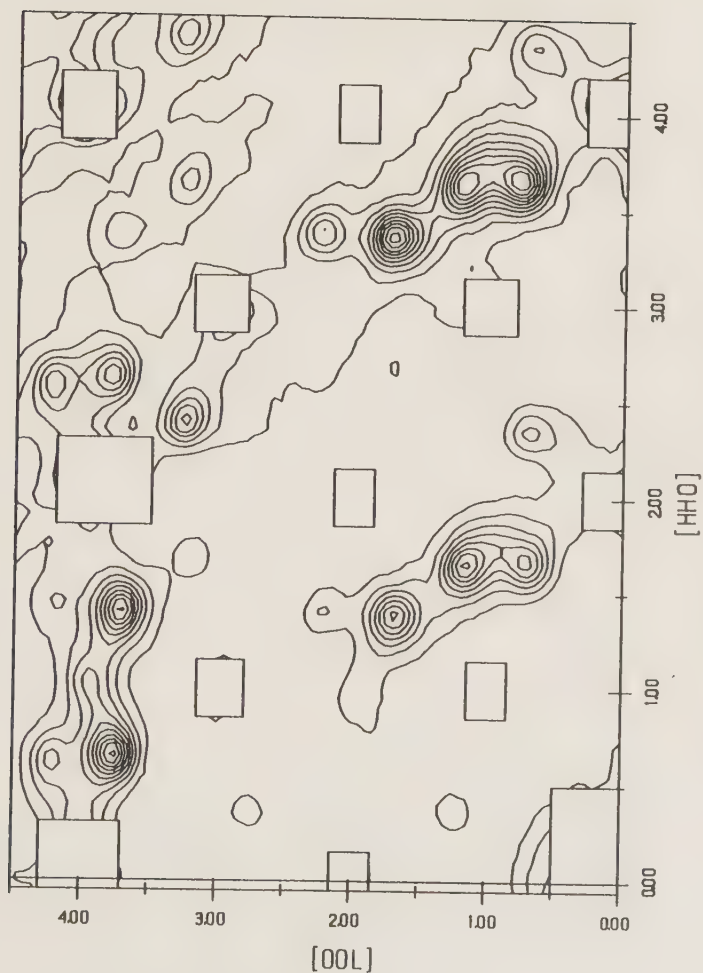


Abb. 5 Nullte Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone, $T=290$ K

Die Höhenlinien sind linear gestaffelt mit dem Abstand 50 Counts, die unterste dargestellte Höhenlinie ist bei 100 Counts. Die Braggreflexe sowie die nicht gemessenen Bereiche sind durch die weißen Rechtecke ausgespart.

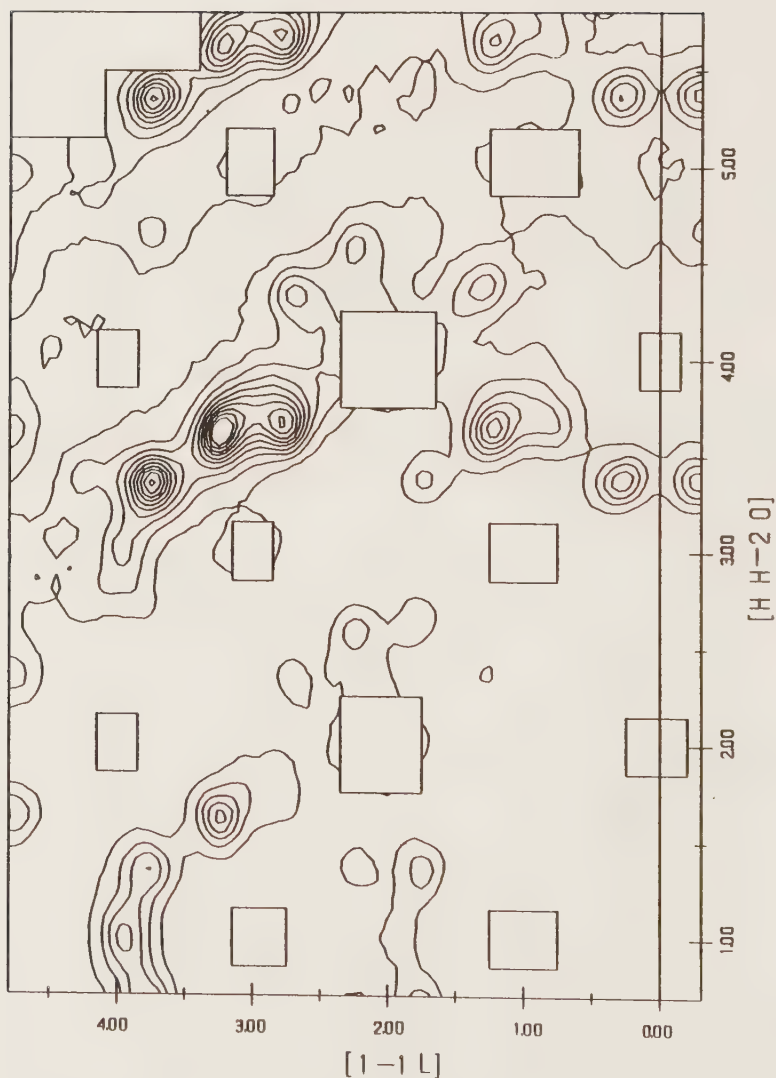


Abb. 6 Erste Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone, $T=290\text{ K}$

Die Höhenlinien sind linear gestaffelt mit dem Abstand 50 Counts, die unterste dargestellte Höhenlinie ist bei 100 Counts. Die Braggreflexe sowie die nicht gemessenen Bereiche sind durch die weißen Rechtecke ausgespart.

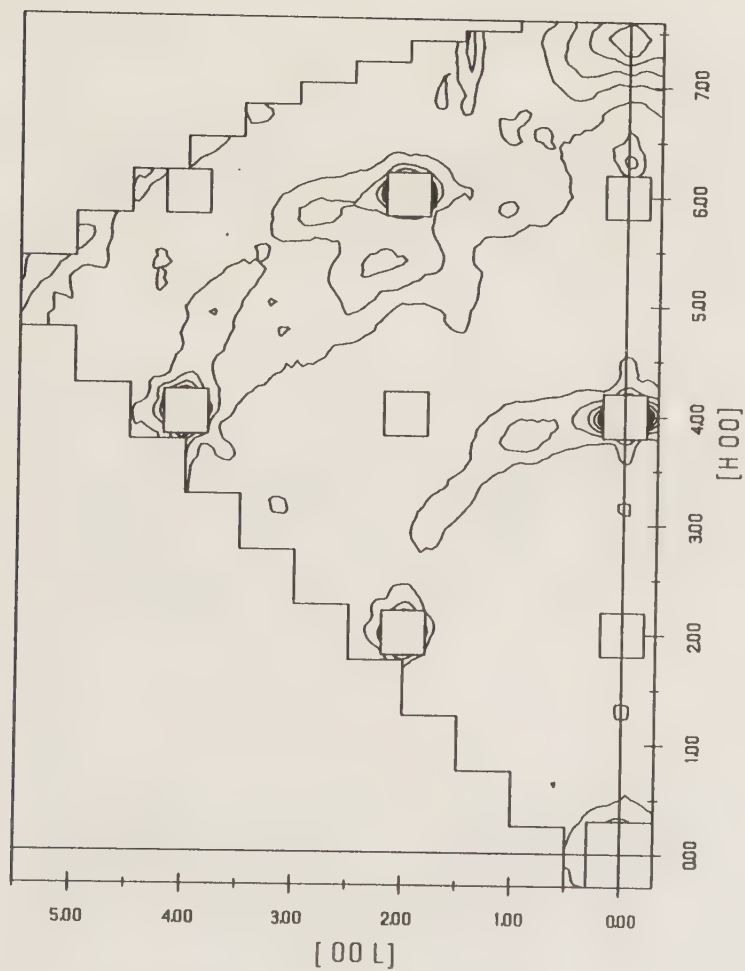


Abb. 7 Nullte Schicht der $[0,1,0]$ Zone, $T=290\text{ K}$

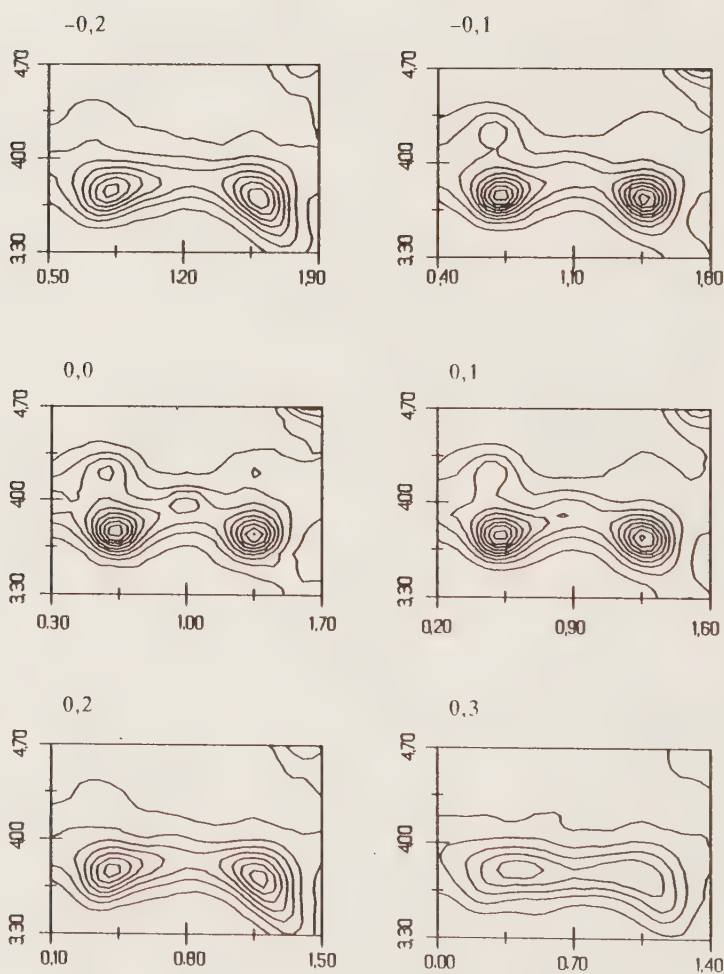


Abb. 8 Ausschnitt aus der $[1, -1, 0]$ Zone von der $-0,2$ ten bis zur $+0,6$ ten Schicht, $T=290$ K

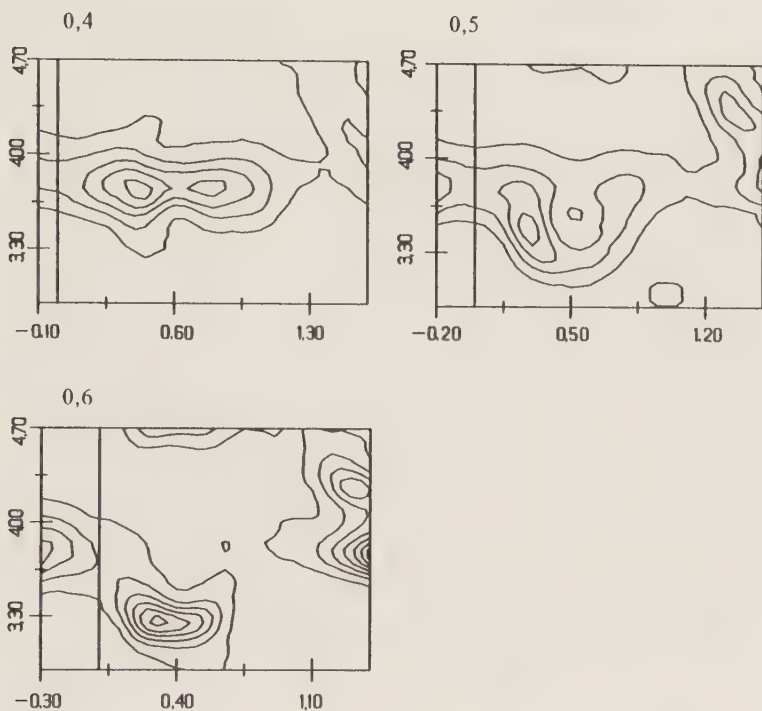


Abb. 8 Ausschnitt aus der $[1, -1, 0]$ Zone von der -0,2ten bis zur +0,6ten Schicht, $T=290\text{ K}$

tung $\langle 001 \rangle$ gemessen. Die Meßzeit wurde durch einen Monitor im Primärstrahl gesteuert und entsprach 50000 Counts, das entspricht etwa 11 s Meßzeit pro Punkt.

Sowohl in der nullten, als auch in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone lassen sich zwei verschiedene Streuphänomene beobachten. Zum ersten gibt es breite Bänder diffuser Intensität die sich etwa vom (440) über den (333) bis zum (004) Reflex erstrecken. In der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone erstreckt sich ein ähnliches Band vom (531) zur Position des systematisch ausgelöschten Reflexes (314). Der Verlauf dieser breiten Bänder wird nicht durch einen konstanten 2θ Winkel beschrieben, es handelt sich also nicht um einen Pulverring. Zum zweiten gibt es diffuse Maxima, die sich mit einem Überstrukturvektor von $\pm(0,4; 0,4; \pm 0,8)$ um die Braggreflexe gruppieren. Die Halbwertsbreite dieser diffusen Maxima beträgt etwa 0,25 reziproke Gitterkonstanten. Aus der Länge des Überstrukturvektors und der Halbwertsbreite der diffusen Maxima ergibt sich eine Korrelationslänge von 0,52 nm bei einer Kohärenzlänge von etwa 2,0 nm. Die Messungen der Schichten parallel zur nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone zeigen, daß die diffusen Maxima ihr Maximum tatsächlich in der nullten Schicht haben und auch daß die Halbwertsbreite der diffusen Maxima in allen drei Raumrichtungen etwa gleich ist.

4.3. $T=1550$ K

Da der Kristall, der für die Raumtemperaturmessungen benutzt wurde, bei einem Aufheizversuch zerbrach, wurden mit einem anderen Kristall der gleichen chemischen Zusammensetzung bei der Temperatur von 1550 K folgende Ebenen des reziproken Raums gemessen:

- I) Die nullte Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone: elastische Intensität (Abb. 9)
- II) Die nullte Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone: integrale Intensität (Abb. 10)

Die integrale Messung wurde mit einem Monitor von 50000 Counts, respektive 11 s Meßzeit durchgeführt, die elastische Messung mit einem Monitor von 300000, respektive 60 s. Für beide Messungen gilt dieselbe Schrittweite wie für die Messungen bei Raumtemperatur.

Das Ziel dieser Messung war zu zeigen, ob die bei Raumtemperatur zu beobachtenden Streuphänomene auch in situ im Stabilitätsbereich der kubi-

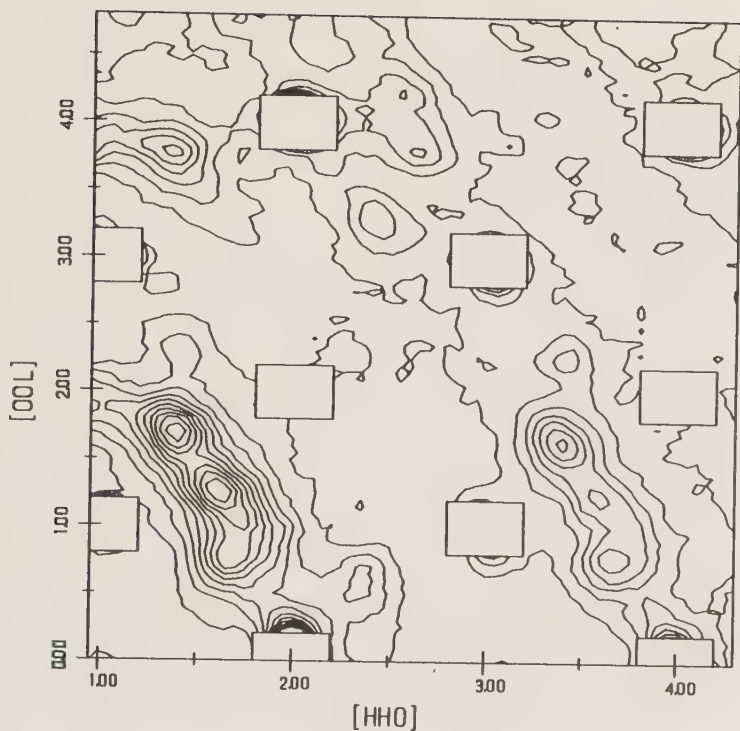


Abb. 9 Nullte Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone, $T=1550$ K
elastische Intensität

Die Höhenlinien sind linear gestaffelt mit dem Abstand 10 Counts, die unterste dargestellte Höhenlinie ist bei 20 Counts. Die Braggreflexe sind durch die weißen Rechtecke ausgespart.

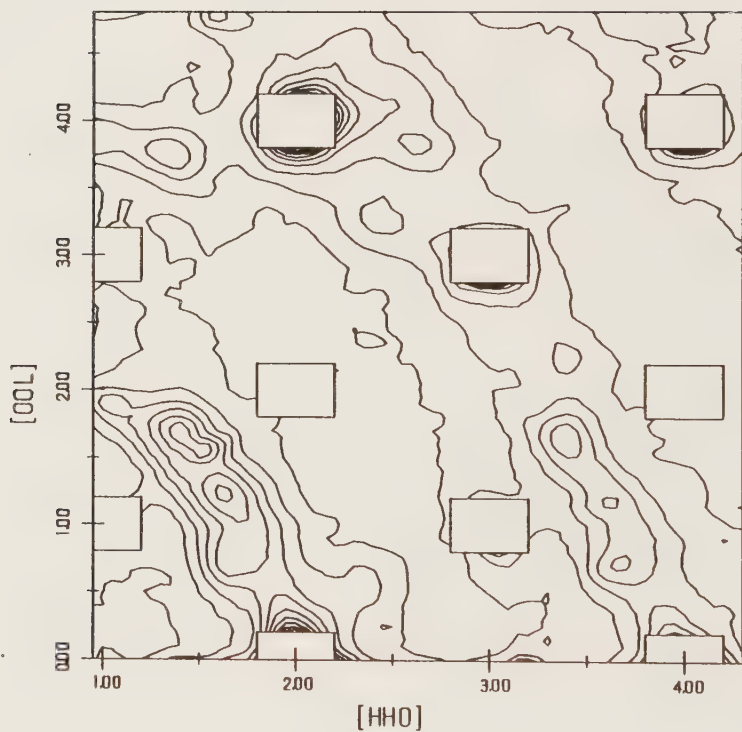


Abb. 10 Nullte Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone, $T=1550$ K
integrale Intensität

Die Höhenlinien sind linear gestaffelt mit dem Abstand 50 Counts, die unterste dargestellte Höhenlinie ist bei 100 Counts. Die Braggreflexe sind durch die weißen Rechtecke ausgespart.

schen Mischphase zu beobachten seien, oder ob diese Streuphänomene nur an abgeschreckten Proben vorliegen.

Bei beiden Messungen sind, prinzipiell, die gleichen Streuphänomene wie bei Raumtemperatur zu beobachten. Allerdings ist die Halbwertsbreite der diffusen Maxima mit etwa 0,30 reziproken Gitterkonstanten, sowohl für die elastische Messung wie für die integrale Messung, größer als bei Raumtemperatur. Somit ist die Kohärenzlänge bei $T=1550\text{ K}$ kleiner als bei Raumtemperatur. Insbesondere bei der integralen Messung ist zu erkennen, daß das Verhältnis der Intensität der breiten Bänder zu der Intensität der diffusen Maxima höher ist als bei Raumtemperatur. Dies läßt auf einen unterschiedlichen Ursprung der beiden Streuphänomene schließen. Die geringen Unterschiede der elastischen und der integralen Intensität im Rahmen der Geräteauflösung von 0,24 THz, Lorenz (1988), deuten darauf hin, daß es sich auch bei der Temperatur von 1550 K im Wesentlichen um ein statisches Unordnungsproblem handelt.

4.4. Raumtemperaturmessung an der abgeschreckten Probe

Während der Hochtemperaturmessung brannte eine der in Reihe geschalteten Heizbirnen durch, so daß der Kristall in etwa 3 min auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Um den Einfluß des Abschreckprozesses beurteilen zu können, wurde an der Probe noch folgende Messung durchgeführt:

Ausschnitte aus der nullten Schicht der $[1,-1,0]$ Zone, elastische Intensität (Abb. 11)

In dieser Messung sind keine neuartigen Streuphänomene zu beobachten. Die relative Intensität der diffusen Maxima stimmt mit denen der ursprünglichen bei Raumtemperatur überein. Somit ist gezeigt, daß der Abschreckprozeß keinen im Rahmen der Meßgenauigkeit gravierenden Einfluß auf die Fehlordnung der CSZ hat. Es bleibt festzuhalten, daß sich jedoch die Halbwertsbreite der diffusen Maxima ändert. Der Typ der Fehlordnung des CSZ wird also eingefroren, während sich jedoch die Kohärenzlänge ändert.

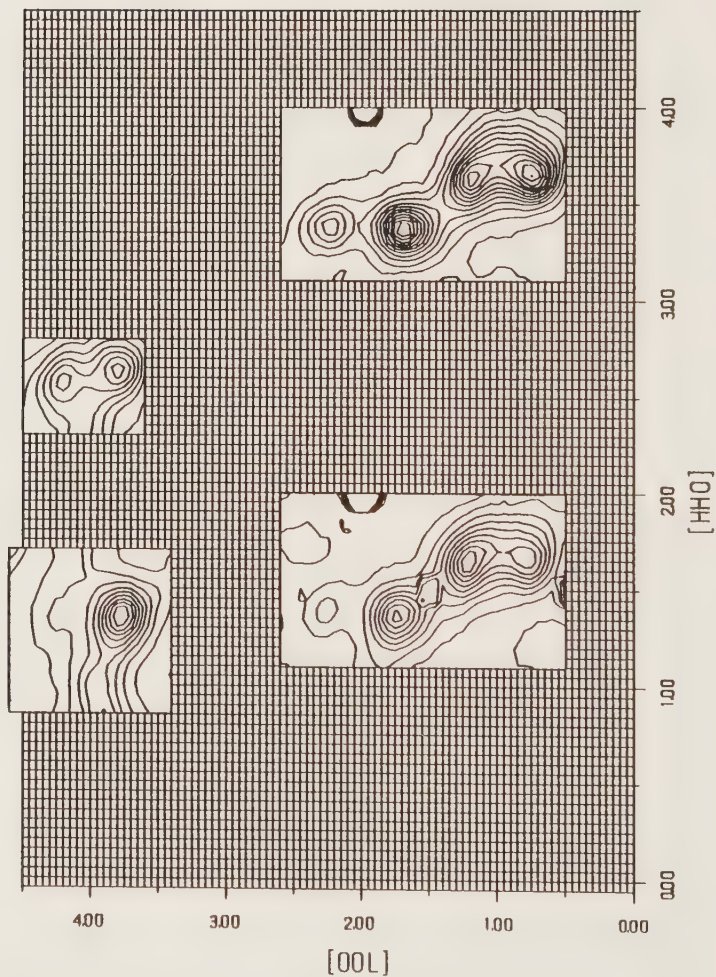


Abb. 11 Ausschnitte aus der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone nach dem Abschrecken auf $T=290$ K, elastische Intensität

Die Höhenlinien sind linear gestaffelt mit dem Abstand 20 Counts, die unterste dargestellte Höhenlinie ist bei 20 Counts.

4.5. Leermessungen

Um sicherzustellen, daß die Halterung keinen zu berücksichtigenden Streuanteil liefert, wurden folgende Leermessungen gemacht:

- I) Ofen mit Probenhalterung, integrale Intensität (Abb. 12a)
- II) Ofen mit Probenhalterung, elastische Intensität (Abb. 12b)

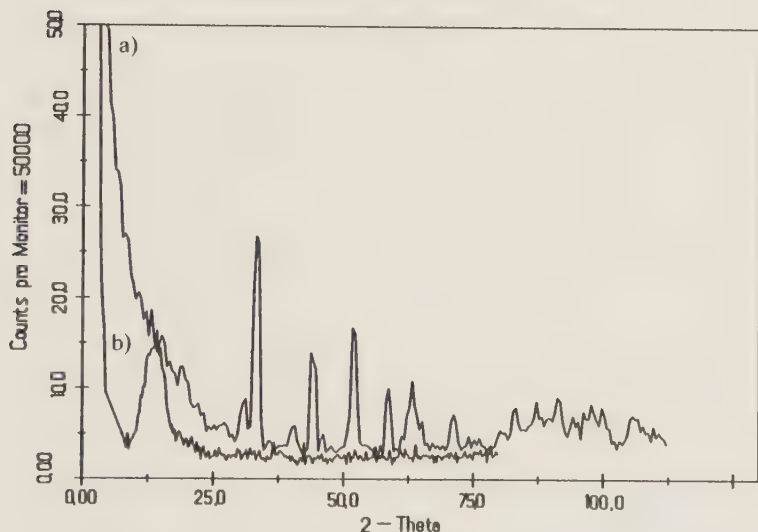


Abb 12. Leermessung am Ofen mit Probenhalterung

a) integrale Intensität

b) elastische Intensität

Beide Messungen wurden als 2Θ Scans durchgeführt mit einer Schrittweite von $0,2^\circ$, für alle Messungen betrug der Monitor 999999 Counts, respektive 100 s. Die integrale Messung zeigt zusätzlich zu einem linearen, von 2Θ unabhängigen Untergrund schwache Pulverlinien von Al. Da der Untergrund in den Messungen etwa 100 Counts betrug, sind diese Pulverlinien vernachlässigbar klein. Die elastische Messung zeigt, daß der Streuanteil des Ofens mit Probenhalterung lediglich ein linearer, von 2Θ unabhängiger Untergrund ist. Das breite Maximum bei $2\Theta = 12^\circ$ beruht darauf, daß bei diesem Winkel das Zählrohr durch die Verlängerung des Primärstrahls fährt. Bei den elastischen

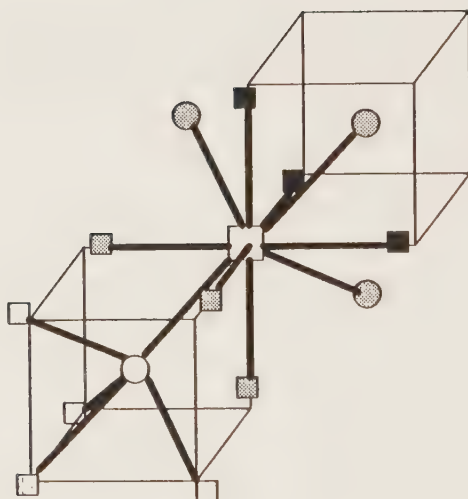
Messungen wurde bei 2Θ Winkeln, die kleiner sind als 15° , nicht gemessen. Weder für die integralen, noch für die elastischen Messungen war daher eine Untergrundkorrektur nötig.

5. Diskussion der möglichen Mikrodomänen

Der Literaturüberblick hat gezeigt, daß zwei verschiedene Defekttypen zur Beschreibung der Defektstruktur des Zirkonia diskutiert werden. Im Modell von Morinaga et al. (1980) wird die Defektstruktur durch ein Nahordnungsmodell einzelner Leerstellen und relaxierter Sauerstoffionen beschrieben. Das Modell von Allpress und Rossel (1975) und Andersen et al. (1986) legt der Defektstruktur Mikrodomänen einer fluoritähnlichen Struktur zugrunde, welche korreliert in der Matrix von kubischem ZrO_2 verteilt sind. Allpress und Rossel (1975) vermuten eine Mikrodomäne, welche eine Struktur ähnlich der der Φ_1 Phase hat. Andersen et al. (1986) diskutieren eine Mikrodomäne auf der Basis von zwei gepaarten Leerstellen.

Im folgenden sollen alle in der idealisierten Fluoritstruktur des CSZ möglichen Mikrodomänen, welche auf Sauerstoffstellen basieren, beschrieben werden.

Die einfachste Mikrodomäne besteht aus einer einzelnen Sauerstofflücke, um die herum die Nachbarionen relaxiert sind (Abb. 13). Da die Fehlstelle oktaedrisch von weiteren Sauerstoffionen umgeben ist, ist aus Symmetriegründen eine Relaxation der Sauerstoffionen in Richtung $\langle 100 \rangle$ zu erwarten. Analog sollten die vier nächstbenachbarten Metallionen in Richtung $\langle 111 \rangle$ relaxiert sein. Prinzipiell können die Metallionen nun Ca^{2+} oder Zr^{4+} sein. Um die Mikrodomäne elektrisch neutral zu gestalten, muß genau ein Zirkoniumion durch ein Calciumion ersetzt sein. Da das Calciumion mit 0,112 nm einen erheblich größeren Ionenradius besitzt, als das Zirkoniumion mit 0,084 nm, Shannon (1976), kann eine Relaxation der übernächsten Sauerstoffnachbarn der Fehlstelle erwartet werden, zumindestens der Sauerstoffionen, die Calciumionen umgeben (Abb. 13). Die Verschiebung dieser Sauerstoffe sollte in $\langle 111 \rangle$ erfolgen. Wegen des großen Ionenradius des Calciums muß ferner untersucht werden, ob die Verschiebung der O(2) in Abb. 13 nicht noch eine zusätzliche Komponente in $\langle 111 \rangle$ erhält und somit eine Verschiebung in $\langle 211 \rangle$ resultiert. Aus Gründen der Ladungsneutralität sollte zu erwarten sein, daß ein Calciumion als direkter Nachbar der Leerstelle vorliegt. Da die Mikrodomäne kein Symmetriezentrum besitzt, gibt es acht verschiedene Orientierungsmöglichkeiten der Domäne (Abb. 14), und die Mikrodomäne erhält ein Dipolmoment. Eine weitere Variante der Mikrodomäne



- Zr in $\langle 111 \rangle$ von der Leerstelle weg verschoben
- Ca in $\langle 111 \rangle$ von der Leerstelle weg verschoben
- Sauerstoffleerstelle
- O(I) in $\langle 100 \rangle$ auf die Leerstelle zu verschoben
- ▒ O(II) in $\langle 100 \rangle$ auf die Leerstelle zu verschoben
- O(III) in $\langle 111 \rangle$ vom Ca weg verschoben
- O(IV) in $\langle 110 \rangle$ vom Ca weg verschoben

Abb. 13 Struktur der Mikrodomäne vom Typ I

erhält man, wenn für alle übernächsten Sauerstoffnachbarn der Leerstelle Verschiebungen mitberücksichtigt werden.

Damit ergeben sich folgende verschiedene Modelle für eine Mikrodomäne, welche auf einer einzigen Leerstelle beruht:

- I) Eine Leerstelle, ein Calciumion, O(1) verschoben in $\langle 100 \rangle$, O(2) verschoben in $\langle 100 \rangle$, O(3) verschoben in $\langle 111 \rangle$, O(4) verschoben in $\langle 101 \rangle$.
- II) Eine Leerstelle, ein Calciumion, O(1) verschoben in $\langle 100 \rangle$,

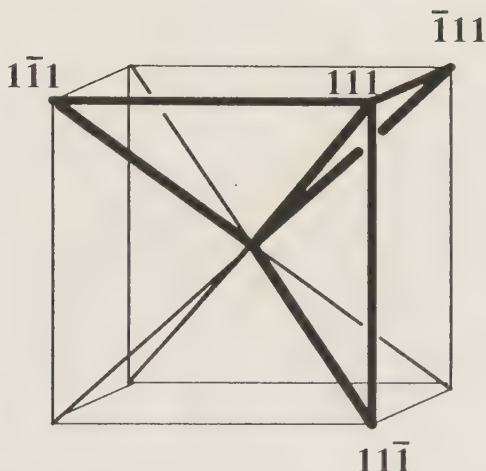


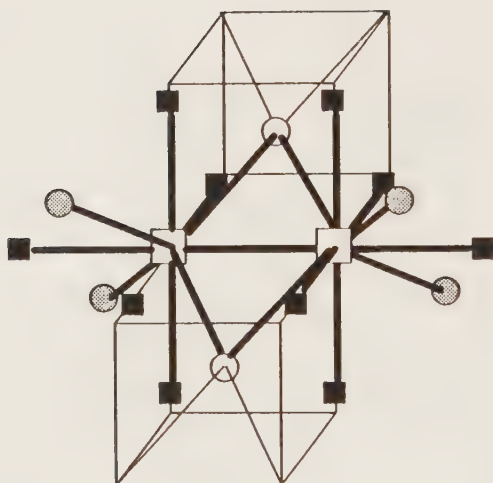
Abb. 14 Orientierungsmöglichkeiten der Mikrodomänen vom Typ I
Entsprechend dem Vektor Ca-O , der die Richtung $\langle 111 \rangle$ hat, gibt es acht Orientierungsmöglichkeiten dieser Mikrodomänen.

O(2) verschoben in $\langle 211 \rangle$, O(3) verschoben in $\langle 111 \rangle$, O(4) verschoben in $\langle 101 \rangle$.

III) Eine Leerstelle, ein Calciumion, O(1) verschoben in $\langle 100 \rangle$, O(2) verschoben in $\langle 100 \rangle$, O(3) verschoben in $\langle 111 \rangle$, O(4) verschoben in $\langle 111 \rangle$.

IV) Eine Leerstelle, nur Zirkoniumionen, O(1) verschoben in $\langle 100 \rangle$, O(2) verschoben in $\langle 100 \rangle$, O(3) und O(4) um die Zirkoniumionen verschoben in $\langle 111 \rangle$

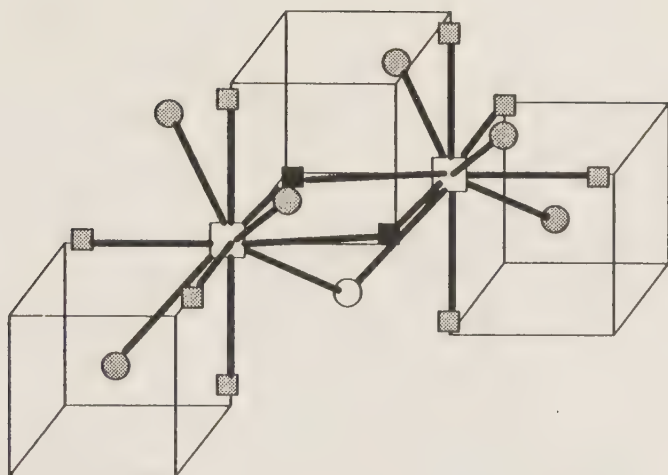
Die nächste Gruppe von Mikrodomärentypen enthält zwei gepaarte Sauerstoffstellen. Für deren relative Anordnung gibt es vier verschiedene Möglichkeiten. Der Vektor zwischen den Sauerstoffstellen kann sein: $1/2 \langle 100 \rangle$ (Abb. 15), $1/2 \langle 110 \rangle$ (Abb. 16), $1/2 \langle 111 \rangle$ quer über den mit einem Metallion besetzten Sauerstoffoktaeder (Abb. 17), oder $1/2 \langle 111 \rangle$ quer über den leeren Sauerstoffoktaeder (Abb. 18). Die Relaxationsrichtungen der ersten Nachbarn sind in den Abbildungen 15 bis 18 durch die Verschiebung der Symbole angedeutet. Für die nächsten Sauerstoffnachbarn der Leerstelle sollte die Verschiebungsrichtung $\langle 100 \rangle$ sein, für die übernächsten Nachbarn sollte



- Zr,Ca in $\langle 111 \rangle$ von der Leerstelle weg verschoben
- Zr,Ca in $\langle 110 \rangle$ von der Leerstelle weg verschoben
- Sauerstoffleerstelle
- O(I) in $\langle 100 \rangle$ auf die Leerstelle zu verschoben

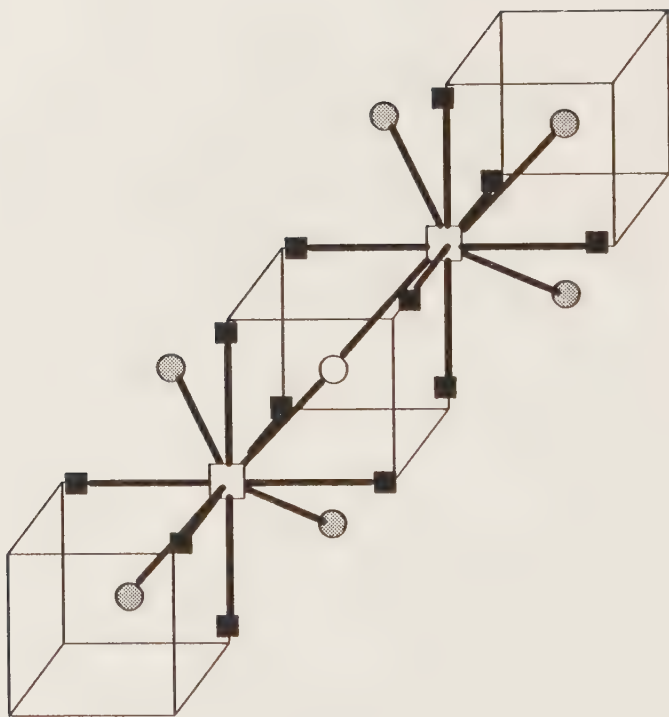
Abb. 15 Struktur der Mikrodomäne vom Typ IIa

wieder eine Verschiebung entlang der Bindungsrichtung Metall-Sauerstoff i.e. $\langle 111 \rangle$ zu erwarten sein.



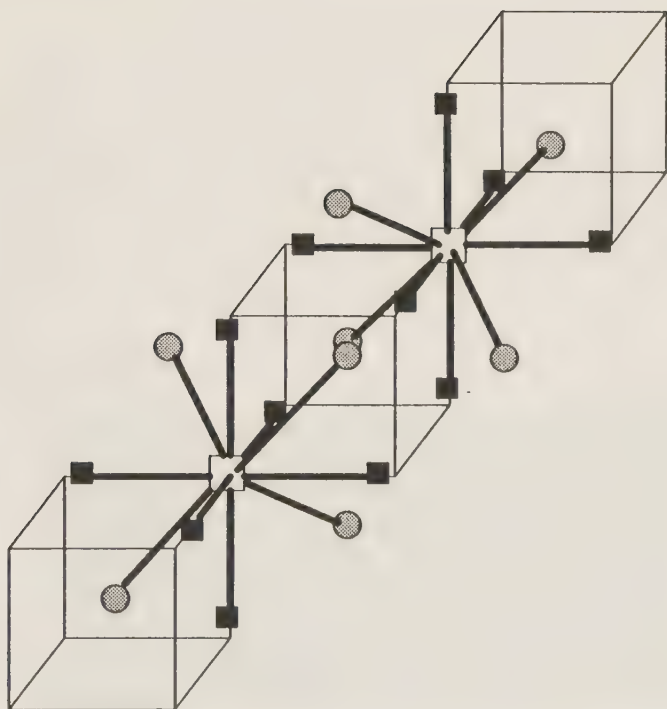
- Zr,Ca in $\langle 111 \rangle$ von der Leerstelle weg verschoben
- Zr,Ca in $\langle 100 \rangle$ von den Leerstellen weg verschoben
- Sauerstoffleerstelle
- O(I) in $\langle 110 \rangle$ auf die Leerstellen zu verschoben
- ▣ O(II) in $\langle 100 \rangle$ auf die Leerstelle zu verschoben

Abb. 16 Struktur der Mikrodomäne vom Typ IIb



- Zr in $\langle 111 \rangle$ von der Leerstelle weg verschoben
- Ca auf $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ zwischen den Leerstellen
- Sauerstoffleerstelle
- O(l) in $\langle 100 \rangle$ auf die Leerstelle zu verschoben

Abb. 17 Struktur der Mikrodomäne vom Typ IIc



- Zr, Ca in $\langle 111 \rangle$ von der Leerstelle weg verschoben
- Sauerstoffleerstelle
- O(I) in $\langle 100 \rangle$ auf die Leerstelle zu verschoben

Abb. 18 Struktur der Mikrodomäne vom Typ IIc

6. Theorie

6.1. Beugung an korrelierten Mikrodomänen

Hashimoto (1974) hat die Theorie der Beugung an korrelierten Mikrodomänen für den Fall von binären Metallegierungen hergeleitet. Das Modell beinhaltet nur Ordnung – Unordnung der Metallionen auf einem Untergitter ohne Verschiebung der Atome von den idealen Lagen. Andersen et al. (1986) geben eine Formel für die diffuse Intensität an, ohne weiter auf die Ableitung einzugehen. Im folgenden soll die Theorie der Beugung an korrelierten Mikrodomänen für den allgemeinen Fall eines Kristalls mit mehreren Untergittern hergeleitet werden. Eine Verschiebung der Atome von den idealen Lagen des Gitters soll berücksichtigt werden. Abbildung 19 zeigt schematisch eine Ver-

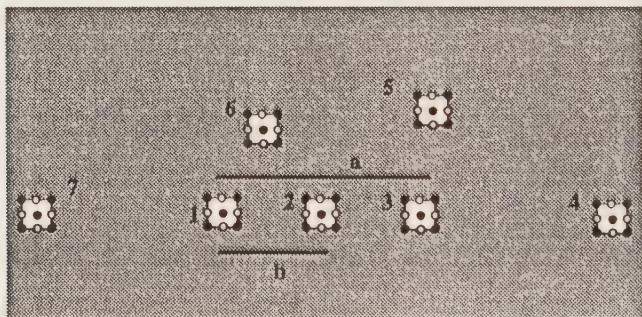


Abb. 19 Schematische Verteilung von Mikrodomänen in einer ungeordneten Matrix. Verändert nach Hashimoto (1974)

Die Mikrodomänen 1, 2 und 3 liegen mit festem Abstand, also korreliert, im Kristall, während die übrigen Mikrodomänen unkorreliert verteilt sind. Die Korrelationslänge ist der mittlere Abstand b der Mikrodomänen. Die maximale Ausdehnung über die die Mikrodomänen korreliert verteilt sind ist die Kohärenzlänge a .

teilung von geordneten Mikrodomänen in einer ungeordneten Matrix.

Die Streuamplitude eines Kristalls ergibt sich aus der Summe über alle Atome zu :

$$A = \sum_i f_i \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_i) \exp(-B_i h^2/4) \quad \text{Gl (1)}$$

Dabei sind :

f_i : Streulänge des Atoms i .

$\mathbf{h}$: Beugungsvektor.

$\mathbf{r}_i$: Ortsvektor des Atoms i .

B_i : isotroper Temperaturfaktor des Atoms i .

Die Summe über alle Atome i kann aufgespalten werden in eine Summe über die verschiedenen Untergitter K und die Summe über alle Atome i_K auf dem Untergitter K . Gleichzeitig wird die Streuamplitude f_i beschrieben durch eine mittlere Streuamplitude $\bar{f}_K$ auf dem Untergitter K und die Abweichung davon :

$$f_{iK} = \bar{f}_K + f(\mathbf{r}_{iK}) \quad \text{Gl (2)}$$

Damit wird die Streuamplitude zu :

$$A(\mathbf{h}) = \sum_K \sum_I (\bar{f}_K + f(\mathbf{r}_{iK})) \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{iK}) \exp(-B_{iK} h^2/4) \quad \text{Gl (3)}$$

Die Intensität ergibt sich aus dem Quadrat der Amplitude dann zu :

$$I(\mathbf{h}) = \sum_K \sum_I (\bar{f}_K + f(\mathbf{r}_{iK})) \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{iK}) \exp(-B_{iK} h^2/4) * \quad \text{Gl (4)}$$

$$\sum_L \sum_J (\bar{f}_L^* + f^*(\mathbf{r}_{jL})) \exp(+2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{jL}) \exp(-B_{jL} h^2/4)$$

Dabei sind, wie in der ganzen folgenden Diskussion, experimentelle Faktoren unberücksichtigt.

Die Multiplikation wird durchgeführt und anschließend werden die Terme nach den verschiedenen Ausdrücken in f sortiert. Die Abweichung $f(\mathbf{r}_{iK})$ von

der gemittelten Streulänge $\bar{f}_K$ ist in der folgenden Gleichung mit f_{IK} bezeichnet, der Debye-Waller Faktor mit D :

$$\begin{aligned}
 I(\mathbf{h}) = & \sum_K \sum_L \sum_i \sum_j \bar{f}_K \bar{f}_L^* \exp(-2\pi i \mathbf{h}(\mathbf{r}_{iK} - \mathbf{r}_{jL})) D_{iK} D_{jL} + \\
 & \sum_K \sum_L \sum_i \sum_j \bar{f}_K f_{jL}^* \exp(-2\pi i \mathbf{h}(\mathbf{r}_{iK} - \mathbf{r}_{jL})) D_{iK} D_{jL} + \\
 & \sum_K \sum_L \sum_i \sum_j f_{iK} \bar{f}_L^* \exp(-2\pi i \mathbf{h}(\mathbf{r}_{iK} - \mathbf{r}_{jL})) D_{iK} D_{jL} + \\
 & \sum_K \sum_L \sum_i \sum_j f_{iK} f_{jL}^* \exp(-2\pi i \mathbf{h}(\mathbf{r}_{iK} - \mathbf{r}_{jL})) D_{iK} D_{jL} \quad \text{Gl (5)}
 \end{aligned}$$

Die erste der Teilsummen ist gleich der Intensität der Braggreflexe. Die Teilsummen zwei und drei mitteln sich zu null, siehe Anhang A. Die vierte Teilsumme beschreibt die Beugung durch Nahordnung (short range order, SRO) und ist in den folgenden Gleichungen mit I_{SRO} bezeichnet. In der Summe kann nun unterschieden werden, ob das Atom innerhalb einer Domänen liegt, oder außerhalb :

$$\begin{aligned}
 I_{\text{SRO}}(\mathbf{h}) = & \sum_K \sum_L \sum_m \sum_n f_{mK} f_{nL}^* \exp(-2\pi i \mathbf{h}(\mathbf{r}_{mK} - \mathbf{r}_{nL})) D_{mK} D_{nL} + \\
 & \sum_K \sum_L \sum_o \sum_n f_{oK} f_{nL}^* \exp(-2\pi i \mathbf{h}(\mathbf{r}_{oK} - \mathbf{r}_{nL})) D_{oK} D_{nL} + \\
 & \sum_K \sum_L \sum_m \sum_p f_{mK} f_{pL}^* \exp(-2\pi i \mathbf{h}(\mathbf{r}_{mK} - \mathbf{r}_{pL})) D_{mK} D_{pL} + \\
 & \sum_K \sum_L \sum_o \sum_p f_{oK} f_{pL}^* \exp(-2\pi i \mathbf{h}(\mathbf{r}_{oK} - \mathbf{r}_{pL})) D_{oK} D_{pL} \quad \text{Gl (6)}
 \end{aligned}$$

In Gleichung 6 beschreiben die Indizes m und n Atome die in keiner der Mikrodomänen liegen, während die Indizes o und p die Atome innerhalb irgend einer Mikrodomänen beschreiben. Die erste Teilsumme entspricht der inkohärenten diffusen Streuung. Da f_{mK} und f_{nL} nicht korreliert sind, ist die inkohärente diffuse Streuung richtungsunabhängig. Bei den folgenden Betrachtungen ist dieser Streuanteil daher nicht berücksichtigt. Die nächsten beiden Teilsummen mitteln sich zu null, siehe Anhang B. Die vierte Teilsumme entspricht dem Anteil der diffusen Intensität, der aus der Streuung an korrelierten Mikrodomänen herrührt. Statt die Ortskoordinaten der Atome auf

einen willkürlichen Nullpunkt zu beziehen, werden sie nun auf die Ortskoordinaten des Domänenmittelpunktes $\mathbf{R}_u$ bezogen :

$$\mathbf{r}_{ok} := \mathbf{R}_u + \mathbf{r}'_{ok}$$

Damit kann Gleichung 6 aufgespalten werden in eine Summe über alle Mikrodomänen und eine innere Summe über alle Atome innerhalb dieser Mikrodomäne :

$$I_{\text{SRO}}(\mathbf{h}) = \sum_u \sum_v \sum_K \sum_L \sum_o \sum_p f_{\text{Kou}} f_{\text{Lpv}}^* \exp(-2\pi i \mathbf{h} ((\mathbf{R}_u + \mathbf{r}'_{\text{Kou}}) - (\mathbf{R}_v + \mathbf{r}'_{\text{Lpv}}))) D_{\text{Kou}} D_{\text{Lpv}} \quad \text{Gl (7)}$$

In dieser Gleichung können nun die Summen über K und L wieder getrennt werden, sodaß man erhält:

$$I_{\text{SRO}}(\mathbf{h}) = \sum_u \sum_v \left[\sum_K \sum_o f_{\text{Kou}} \exp(-2\pi i \mathbf{h} \mathbf{r}'_{\text{Kou}}) D_{\text{Kou}} \right]^* \left[\sum_L \sum_p f_{\text{Lpv}}^* \exp(+2\pi i \mathbf{h} \mathbf{r}'_{\text{Lpv}}) D_{\text{Lpv}} \right] \exp(-2\pi i \mathbf{h} (\mathbf{R}_u - \mathbf{R}_v)) \quad \text{Gl (8)}$$

In diesen Gleichungen lassen sich jeweils die Quasistrukturfaktoren der Mikrodomänen zusammenfassen. Diese Strukturfaktoren beschreiben die Abweichung der Streukraft der Mikrodomäne von der Streukraft der gemittelten Struktur. Die Gleichung 8 beschreibt damit nicht mehr die allgemeine Streuung aufgrund von Nahordnung, sondern die Streuung I_{MD} von Mikrodomänen und läßt sich damit zusammenfassen zu:

$$I_{\text{MD}}(\mathbf{h}) = \sum_u \sum_v F_u F_v^* \exp(-2\pi i \mathbf{h} (\mathbf{R}_u - \mathbf{R}_v)) \quad \text{Gl (9)}$$

Für alle Mikrodomänen gleichen Ordnungstyps kann der Strukturfaktor nun ersetzt werden durch einen mittleren Strukturfaktor F . Die Summen über

u und v können nun aufgespalten werden in eine Summe über alle Ordnungstypen t und eine Summe über alle Mikrodomänen u (v) vom Typ t (s).

$$I_{MD}(\mathbf{h}) = \sum_t \sum_s F_t F_s^* \sum_u \sum_v \exp(-2\pi i \mathbf{h} (\mathbf{R}_{ut} - \mathbf{R}_{vs})) \quad \text{Gl (10)}$$

Da die exakte Verteilung aller Domänen nicht bekannt ist, muß statt dessen eine Verteilungsfunktion der Domänen angenommen werden, die eine statistische Verteilung der Domänen beschreibt. Mit

$$\mathbf{R}_l := \mathbf{R}_{ut} - \mathbf{R}_{vs} \quad \text{Gl (11)}$$

kann die explizite Doppelsumme über alle Mikrodomänen ersetzt werden durch eine Summe über alle interatomaren Vektoren $\mathbf{R}_l$. Es wird die Verteilungsfunktion $P_{tsl}(\mathbf{R}_l)$ eingeführt. Diese hat den Wert eins, wenn der Vektor $\mathbf{R}_l$ zwei Domänen vom Typ t und s verbindet, sonst den Wert null. Wird diese Verteilungsfunktion in Gleichung 10 eingesetzt, erhält man :

$$I_{MD}(\mathbf{h}) = \sum_t \sum_s F_t F_s^* \sum_l P_{tsl} \exp(-2\pi i \mathbf{h} \mathbf{R}_l) \quad \text{Gl (12)}$$

In dieser Gleichung läuft die Summe über l über alle, auch parallelen, interatomaren Vektoren des Kristalls. Diese Summe kann aufgespalten werden in eine Summe l über alle Typen von interatomaren Vektoren und eine innere Summe j , die alle Vektoren eines Typs durchzählt.

$$I_{MD}(\mathbf{h}) = \sum_t \sum_s F_t F_s^* \sum_l \left(\sum_j P_{tslj} \right) \exp(-2\pi i \mathbf{h} \mathbf{R}_{lj}) \quad \text{Gl (13)}$$

An dieser Stelle ist die erste Näherung eingeführt worden in der Annahme, daß P_{tslj} identisch ist für alle j , und somit die Klammern um die Summe über j erlaubt sind. Wenn der Kristall genügend homogen ist, ist diese Näherung sicherlich im Rahmen dieser Betrachtung genau genug.

Für $\mathbf{R}_l = 0$ ist $P_{tsl} = \delta_{ts}$. Damit ist die Summe über j gleich $N_t \delta_{ts}$. N_t ist die Zahl der Mikrodomänen vom Typ t im gesamten Kristall.

In einer perfekt periodischen Anordnung der Mikrodomänen gibt es für $\mathbf{R}_l = 0$ wieder genau N_t Vektoren, die zwei Mikrodomänen miteinander verbinden. Somit ist die Summe über j wieder gleich N_t . Ist die Anordnung der Mikrodomänen nicht mehr streng periodisch, muß N_t noch mit der Wahrscheinlichkeit eine Mikrodomäne zu treffen gewichtet werden. Diese ist eins für die

perfekt periodische Anordnung und $N_t v/V$ für eine völlig homogene Verteilung der Mikrodomänen. Dabei ist v das Volumen einer einzelnen Mikrodomäne und V das Volumen des Kristalls.

Bei mehr als einem Mikrodomänentyp ist die Summe über j gleich der Zahl der Mikrodomänen vom Typ t für eine streng periodische Anordnung der Mikrodomänen. Der genaue Wert hängt von der Verteilung der Mikrodomänen ab und schwankt um die mittlere Dichte der Mikrodomänen $N_t v/V$.

Sowohl für R_t gleich null, als auch für R_t ungleich null ist also die Summe über j von der gleichen Größenordnung. Werden diese Überlegungen in Gleichung 13 eingebaut erhält man :

$$I_{MD}(\mathbf{h}) = \sum_t \sum_s F_t F_s^* N_t (\delta_{ts} + \sum_l P_{lst} \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{R}_l)) \quad \text{Gl (14)}$$

In Gleichung 14 entspricht der Term :

$$\sum_l P_{lst} \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{R}_l) \quad \text{Gl (15)}$$

der Fouriertransformierten der Verteilungsfunktion der Mikrodomänen. In Anlehnung an Hosemann (1951,1952) soll diese Fouriertransformierte gelöst werden. Von Vainshtein (1966) ist die Herleitung der Fouriertransformierten für einen Parakristall beschrieben. Im Parakristallmodell wird die Wahrscheinlichkeit einen benachbarten Cluster zu finden beschrieben durch eine kontinuierliche Verteilungsfunktion $H_1(\mathbf{r})$. Da es stets einen ersten Nachbarn gibt, muß das Integral über $H_1(\mathbf{r})$ genau eins sein. Die Verteilungsfunktion für den zweiten Nachbarn ergibt sich aus der Faltung von H_1 mit sich selbst. Die gesamte Verteilungsfunktion ergibt sich aus der geometrischen Reihe der Selbstfaltungen von H_1 zu :

$$P(\mathbf{r}) = H_0 + \sum_m (\hat{H}_1^m + \hat{H}_1^{m*}) \quad \text{Gl (16)}$$

In Abbildung 20 sind die ersten zwei Terme dieser Verteilungsfunktion

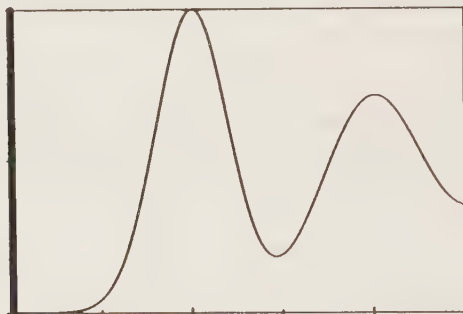


Abb. 20 Verteilungsfunktion $P(r)$

Dargestellt sind die ersten zwei Terme der Funktion, die Verteilung des ersten Nachbarn und die aus der Selbstfaltung resultierende Verteilung des zweiten Nachbarn

dargestellt. Die Fouriertransformierte dieser Verteilungsfunktion ergibt für eine eindimensionale Verteilung :

$$Z(x) = \frac{1 - |F|^2}{1 - 2|F| \cos(2\pi xa) + |F|^2} \quad \text{Gl (17)}$$

Für eine dreidimensionale Verteilung wird die Fouriertransformierte für die einfachsten Fälle zum Produkt dreier Komponenten Z_i . F ist der Cosinusanteil der Fouriertransformierten von H . Der mittlere Abstand des nächsten Nachbarn ist gegeben durch a .

Um dieses Modell auf die Anordnung von Mikrodomänen in einem Kristall anzuwenden, muß berücksichtigt werden, daß der Vektor zwischen zwei Domänen nicht beliebig lang sein kann wie in einem Parakristall, sondern auf die diskreten Gittervektoren beschränkt ist. Die einfachste mathematische Beschreibung dieses Sachverhaltes wird erreicht, indem die Verteilungsfunktion aus Gleichung 16 multipliziert wird mit dem direkten Gitter des Kristalls. Die kontinuierliche Funktion H_1 wird ersetzt durch eine diskontinuierliche Funktion folgender Form :

$$H'_1 = \sum_n H_1 \delta(X - n \Delta a) \quad \text{Gl (18)}$$

In dieser Funktion beschreibt der Ausdruck Δa den kürzesten möglichen Abstand zweier Mikrodomänen. Die Normierungsbedingung erzwingt wieder, daß das Integral über H_1 genau eins ist. Der Wert des Integrals der Funktion in Gleichung 18 hängt vom Verhältnis der Halbwertsbreite zum Abstand Δa ab. Falls für H_1 eine Gaussfunktion gewählt wird, ist der Wert des Integrals von Gleichung 18 bereits für ein Verhältnis von etwa 10 zu 1 in genügender Näherung gleich dem Wert des Integrals über H_1 . In Abbildung 21 ist über die

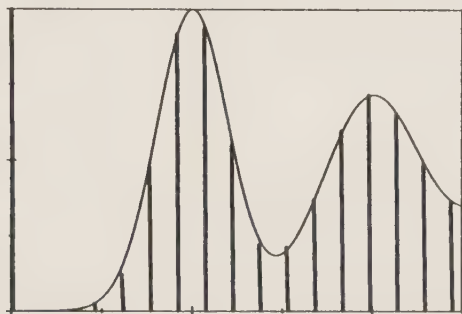


Abb. 21 Verteilungsfunktion $P(r)$

Dargestellt sind die ersten zwei Terme der Funktion, die Verteilung des ersten Nachbarn und die aus der Selbstfaltung resultierende Verteilung des zweiten Nachbarn. Ein eindimensionales Gitter ist mit der Funktion gefaltet worden. Die Wahrscheinlichkeit eine Mikrodomäne auf einem Gitterplatz zu finden ist durch die Höhe der Verteilungsfunktion bestimmt.

kontinuierliche Verteilungsfunktion ein solches Gitter gelegt. Die Funktion H_2 ergibt sich aus der Selbstfaltung von H_1 zu :

$$\begin{aligned}
 H_2' &= H_1' * H_1' \\
 &= \left(\sum_n H_1(x) \delta(x - n \Delta a) \right) * \left(\sum_m H_1(X) \delta(x - m \Delta a) \right) \\
 &= \sum_n \sum_m (H_1(x) \delta(x - n \Delta a)) * (H_1(X) \delta(x - m \Delta a)) \\
 &= \sum_n \sum_m \int H_1(U) H_1(x - U) \delta(x - n \Delta a) \delta(x - m \Delta a) dU
 \end{aligned}$$

Gl (19)

Das Integral ist null, außer an den Stellen, an denen $U=n\Delta a$ und $x-U=m\Delta a$. Damit können die Terme in H_1 vor das Integral gezogen werden, so daß man erhält :

$$\begin{aligned} H'_2 &= \sum_n \sum_m H_1(n\Delta a) H_1(m\Delta a) \int \delta(x - n\Delta a) \delta((x - U) - m\Delta a) dU \\ &= \sum_n \sum_m H_1(n\Delta a) H_1(m\Delta a) \delta(x - (n+m)\Delta a) \end{aligned} \quad \text{Gl (20)}$$

Der Laufindex n kann durch einen Index k ersetzt werden, für den folgende Bedingungen gelten sollen: $k=n+m$ und somit $n=k-m$. Damit wird Gleichung 20 zu :

$$H'_2 = \sum_m \sum_k H_1(m\Delta a) H_1((k-m)\Delta a) \delta(x - k\Delta a) \quad \text{Gl (21)}$$

Wird die Gleichung 21 mit Δa erweitert, so kann die Summe über m als Näherung für ein Integral genommen werden :

$$\begin{aligned} H'_2 &= 1/\Delta a \sum_m \sum_k H_1(m\Delta a) H_1((k-m)\Delta a) \delta(x - k\Delta a) \Delta a \\ &\approx 1/\Delta a \int \sum_k H_1(U) H_1(k\Delta a - U) \delta(x - k\Delta a) dU \end{aligned} \quad \text{Gl (22)}$$

Die Reihenfolge der Integration über U und der Summation über k können vertauscht werden. Die Deltafunktion bedingt, daß der Wert des Integrals überall null ist, außer an den Stellen wo $x=k\Delta a$. Daher kann in H_1 der Ausdruck $k\Delta a$ ersetzt werden durch x und die Deltafunktion vor das Integral gezogen werden. Dieses Integral entspricht einer Selbstfaltung von H_1 :

$$\begin{aligned} H'_2 &= 1/\Delta a \left[\int H_1(U) H_1(x - U) dU \right] \sum_k \delta(x - k\Delta a) \\ &= 1/\Delta a [H_1 * H_1] \sum_k \delta(x - k\Delta a) \end{aligned} \quad \text{Gl (23)}$$

Für alle weiteren Faltungen gilt dieser Formalismus analog. Damit kann die gesamte Verteilungsfunktion des Parakristallmodells benutzt werden in der

Form, daß sie anschließend durch das Produkt mit der Summe aus den δ -Funktionen diskret gemacht wird.

$$\begin{aligned} z(x) &= \left[H_0 + \sum_m (1/\Delta a)^{m-1} \left(\hat{H}_1^m * \hat{H}_{-1}^m \right) \right] \sum_n \delta(x - n \Delta a) \\ &= \left[H_0 + \Delta a \sum_m (1/\Delta a)^m \left(\hat{H}_1^m * \hat{H}_{-1}^m \right) \right] \sum_n \delta(x - n \Delta a) \quad \text{Gl (24)} \end{aligned}$$

Wird diese Gleichung fouriertransformiert, ergibt sich die Faltung der Korrelationsfunktion Z mit dem reziproken Gitter G^* :

$$\begin{aligned} Z(x) &= \left[1 + \Delta a \sum_m (1/\Delta a)^m (F_1^m * F_{-1}^{*m}) \right] * F \left[\sum_n \delta(x - n \Delta a) \right] \\ &= \left[1 + \Delta a \frac{F/\Delta a}{1 - F/\Delta a} + \frac{F^*/\Delta a}{1 - F^*/\Delta a} \right] * F \left[\sum_n \delta(x - n \Delta a) \right] \\ &= \left[\frac{1 + 2F \cos(2\pi x a) (\Delta a - 1)/\Delta a + F^2/\Delta a^2 (1 - 2\Delta a)}{1 - 2F \cos(2\pi x a) + F^2/\Delta a} \right] \\ &\quad * F \left[\sum_n \delta(x - n \Delta a) \right] \quad \text{Gl (25)} \end{aligned}$$

Wird dieser Ausdruck in Gleichung 14 eingesetzt, erhält man die Form:

$$I_{MD}(\mathbf{h}) = \sum_i \sum_s F_i F_s^* N_i (\delta_{is} + (Z(h_1) Z(h_2) Z(h_3) * G^*)) \quad \text{Gl (26)}$$

In Gleichung 26 ist die Faltung der Korrelationsfunktionen Z mit dem reziproken Gitter G^* eine von t und s unabhängige Funktion. Um bestimmen zu können, ob zwei Mikrodomänen t und s überhaupt miteinander korreliert sein sollen, kann noch eine Funktion FP_{ts} eingeführt werden, die den Wert eins hat, wenn die Mikrodomänen t und s miteinander korreliert sind, sonst aber den Wert null. Mit dieser Erweiterung wird Gleichung 26 zu:

$$I_{MD}(\mathbf{h}) = \sum_i \sum_s F_i F_s^* N_i (\delta_{is} + FP_{ts} (Z(u) Z(v) Z(w) * G^*)) \quad \text{Gl (27)}$$

Als analytische Beschreibung der Verteilung des nächsten Nachbarn muß eine geeignete Funktion gewählt werden. Einfachste Ansätze für diese Funktion sind Gauss- bzw. Lorentzverteilungen.

6.2. Verteilungsfunktion der Mikrodomänen

In diesem Kapitel ist die Verteilungsfunktion für den Fall einer Gaussverteilung beschrieben. Da das Integral über die Verteilungsfunktion H_1 gleich eins sein muß, erhält man eine normierte Verteilungsfunktion der Form:

$$H_1(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta} e^{-\frac{1}{2}(x-a)^2/\Delta^2} \quad \text{Gl (28)}$$

Der Betrag der Fouriertransformierten dieser Funktion wird dann zu:

$$|F| = e^{-2\pi(x^2\Delta^2)} \quad \text{Gl (29)}$$

Da $\Delta_m = \Delta\sqrt{m}$ werden die allgemeinen Terme dieser beiden Funktionen zu:

$$H_m(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta\sqrt{m}} e^{-\frac{1}{2}(x-a)^2/\Delta^2} m \quad \text{Gl (30)}$$

$$|F_m| = e^{-2\pi(x^2\Delta^2)m} \quad \text{Gl (31)}$$

In der Erweiterung auf den dreidimensionalen Fall wird die Funktion zu:

$$H_1(x) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}\Delta_{11}\Delta_{12}\Delta_{13}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{(x_1-a_1)^2}{\Delta_{11}^2} + \frac{(x_2-a_2)^2}{\Delta_{12}^2} + \frac{(x_3-a_3)^2}{\Delta_{13}^2}\right)} \quad \text{Gl (32)}$$

Ebenso wird damit die Fouriertransformierte zu:

$$|F_1| = e^{-2\pi^2(x_1^2\Delta_{11}^2 + x_2^2\Delta_{12}^2 + x_3^2\Delta_{13}^2)} \quad \text{Gl (33)}$$

Analog sind die anderen beiden Funktionen H_2 , H_3 und F_2 , F_3 definiert. Die Δ_{ii} bilden die Matrix der Verzerrungskoeffizienten und beschreiben die Halbwertsbreiten der Verteilungsfunktionen.

In Abb. 22 ist die Verteilungsfunktion H_1 dargestellt für verschiedene Werte von Δ . Man erkennt deutlich, wie für größere Werte von Δ die Peaks

kleiner werden und die Halbwertsbreite zunimmt. Als Kohärenzlänge muß der Wert definiert werden, bei dem die Maxima der Verteilungsfunktion eine Halbwertsbreite erreicht haben, die dem halben Abstand der Maxima entspricht. Dann überlappen sich die Maxima so weitgehend, daß die Verteilungsfunktion nahezu konstant ist, und damit jeder Abstand gleich wahrscheinlich ist. Damit diese Bedingung erfüllt ist, muß in Gleichung 27 der Exponentialausdruck gleich 0,5 sein für $x = \bar{a}/2$ und damit das Argument gleich $\ln(0,5)$. Wird diese Bestimmungsgleichung für das Argument nach dem kritischen Wert von M aufgelöst, erhält man:

$$M = \frac{-1}{8 \ln(0,5) (\Delta/\bar{a})^2} \quad \text{Gl (34)}$$

Die Kohärenzlänge ist dann das Produkt des mittleren Abstandes $\bar{a}$ mit dieser kritischen Größe M .

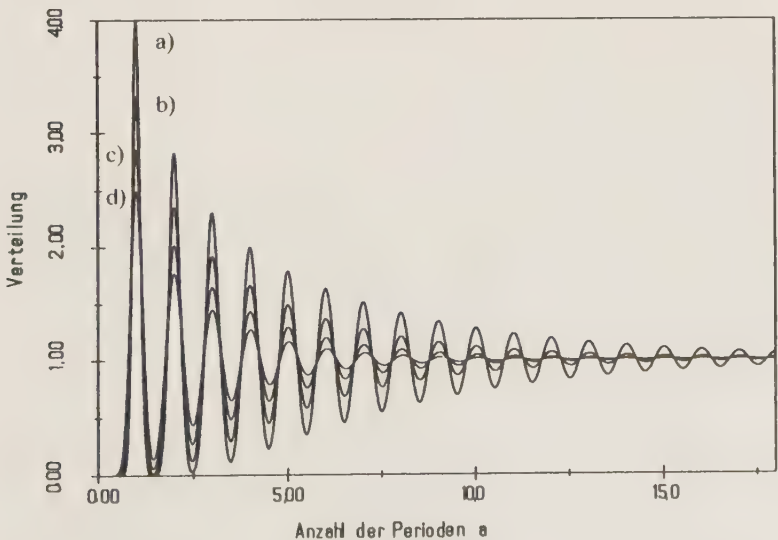


Abb. 22 Verteilungsfunktion H für eine kontinuierliche Verteilung
a) $\Delta/a = 0,10$ b) $\Delta/a = 0,12$ c) $\Delta/a = 0,14$
d) $\Delta/a = 0,16$

7. Ergebnisse und Diskussion

7.1. Allgemeines zur Auswertung

Für alle Modelle wurde die Intensität mit dem Programm DOMFIT berechnet und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die beobachtete Intensität angepaßt. Dieses Programm erlaubt die Berechnung der diffusen Streuintensität aufgrund von korreliert verteilten Mikrodomänen gemäß der Gleichung 26, Kapitel 6. Die Programmstruktur ist im Anhang C dargestellt.

Allen Modellrechnungen gemeinsam waren folgende feste Parameter:

Wellenlänge $\lambda = 0,12 \text{ nm}$

Gitterkonstante $0,513 \text{ nm}$ ($T = 290 \text{ K}$); $0,520 \text{ nm}$ ($T = 1550 \text{ K}$)

Streulängen nach Koester und Yelon (1983):

O $0,580$; Zr $0,716$; Ca $0,490$ (10^{-14} m)

Temperaturfaktoren nach Marxreiter (1988) [$\text{\AA}^2$]:

O $1,00$; Zr $0,50$; Ca $0,50$ ($T = 290 \text{ K}$)

O $4,50$; Zr $2,50$; Ca $2,50$ ($T = 1550 \text{ K}$)

Untergrund [Counts pro Monitor von 50000]:

$50,0$ (integral, $T = 290 \text{ K}$)

$5,0$ (elastisch, $T = 1550 \text{ K}$)

$75,0$ ($\mathbf{h} = (0 \ 0 \ 0)$); $75,0$ ($\mathbf{h} = (1 \ 1 \ 1)$); $150,0$ ($\mathbf{h} = (4 \ 4 \ 4)$) (integral, $T = 1550 \text{ K}$, Untergrund als quadratische Funktion von $|\mathbf{h}|$)

Diskreter Schritt der möglichen Abstände der Mikrodomänen (Δa in Gleichung 18, Kapitel 5) $0,36 \text{ nm}$, entspricht $1/2 d_{110}$

Relative Häufigkeit der Elemente entsprechend dem Anteil von 15 Mol % CaO

Verfeinert wurden folgende acht Parameter:

I) Skalenfaktor

II) Positionsparameter, die die Abweichungen von den Ideallagen der Atome entlang den, vom jeweiligen Modell vorgegebenen, Richtungen beschreiben:

a) Sauerstoffposition in der Mikrodomäne vom Typ II

b) Metallposition in der Mikrodomäne vom Typ II

c) Position der O(I) in der Mikrodomäne I

d) Position der O(II) in der Mikrodomäne I

- e) Position der O(III) in der Mikrodomäne I
- f) Position der Zr in der Mikrodomäne I
- g) Position der Ca in der Mikrodomäne I

Als Datensatz wurden die Intensitäten all der Punkte der Messungen verwendet, die Überstrukturvektoren $\pm(0,4 \ 0,4 \ \pm 0,8)$ entsprechen. Die Intensitäten der Rechnungen wurden an diesen Datensatz angepaßt und anschließend in einer Vorwärtsrechnung mit allen so bestimmten Parametern die gesamte gemessene Ebene berechnet und die Differenz zwischen gemessener und berechneter Intensität bestimmt. Für die Raumtemperaturmessungen ergaben sich aus der nullten und der ersten Schicht zusammen 86 Datenpunkte. Die Messungen bei 1550 K ergaben je 30 Meßpunkte für die elastische und die integrale Messung. Die Verfeinerungen bei 1550 K lieferten falsche Intensitäten für die Gebiete zwischen den diffusen Maxima, obwohl die Intensitäten der diffusen Maxima gut beschrieben wurden. Der Datensatz wurde daher um die Punkte bei $\pm(0,2 \ 0,2 \ \pm 0,8)$ erweitert. Diese, willkürlich ausgewählten, Punkte liegen im Untergrund der Messung zwischen den diffusen Maxima. Nach Erweiterung des Datensatzes um diese Punkte, lieferte die Verfeinerung sinnvolle Ergebnisse.

Bei dem Versuch, die gesamte gemessene Ebene als Datensatz zu verwenden, verfeinerten alle Positionsparameter zu Null, so daß keine vernünftige Anpassung erreicht werden konnte. Die Datensätze enthalten somit keinerlei Information über die genaue Form der diffusen Maxima, insbesondere die Halbwertsbreite. Der Parameter, der die Breite der Verteilung der nächsten Mikrodomäne beschreibt, konnte somit nicht direkt angepaßt werden, sondern mußte aus mehreren Vorwärtsrechnungen abgeschätzt werden.

7.2. Ergebnisse für die Messungen bei Raumtemperatur

7.2.1. Durchgeführte Modellrechnungen für die Messungen bei Raumtemperatur

Mit Hilfe der, in Kapitel 6 dargestellten Theorie der Beugung an korrelierten Mikrodomänen, wurden die verschiedenen, in Kapitel 5 beschriebenen Typen der Mikrodomänen, überprüft. Für alle Modellrechnungen sind die Vorwärtsrechnungen der nullten und der ersten Schicht der [110] Zone sowie die Differenzintensitäten im Anhang D zusammengefaßt. Im folgenden werden die Ergebnisse aller verwendeten Modelle im Einzelnen diskutiert.

I. Eine einzelne Leerstelle mit relaxierter Umgebung

In der Abbildung 14 sind die acht verschiedenen Orientierungen beschrieben, die eine solche Mikrodomäne einnehmen kann. Als Kennzeichen der Orientierung dient für die Mikrodomänen, welche nur eine Leerstelle enthalten, die Richtung des Vektors $\text{Ca} \rightarrow \text{Sauerstoffleerstelle}$. Es wurden drei Modelle unterschieden, je nachdem ob eine Mikrodomäne mit allen sieben anderen Orientierungen korreliert sein soll, oder nur mit einem Teil.

- a) vollständige Korrelation zwischen allen acht möglichen Orientierungen
- b) Im zweiten Falle ist eine Korrelation nur zwischen parallelen Mikrodomänen und den drei, zu dieser Mikrodomäne unter dem Winkel von 54° stehenden, Mikrodomänen zugelassen (Abb. 14).
- c) Im dritten Falle ist Korrelation nur zwischen den vier Orientierungen zugelassen, welche in die Ecken eines Tetraeders deuten (Abb. 14).

Die R-Werte und die Vorwärtsrechnungen für die Modellrechnungen für die Modellgruppe I (Abb. D-1 bis D-3) zeigen untereinander keine signifikanten Unterschiede. In den Differenzintensitäten ist deutlich zu erkennen, daß die beobachteten Intensitäten nicht beschrieben werden. Eine Mikrodomäne aus einer einzelnen Leerstelle kann somit als alleinige Ursache für das beobachtete Beugungsbild ausgeschlossen werden.

II. Gepaarte Leerstellen mit relaxierter Umgebung

Entsprechend den, in Kapitel 5 dargestellten, vier Typen von Mikrodomänen mit zwei Leerstellen wurden die folgende Modelle gerechnet. Die Orientierung der gepaarten Leerstellen wird durch die Richtung des Vektors zwischen den beiden Sauerstoffleerstellen beschrieben.

- a) Zwei Leerstellen im Abstand $1/2 \langle 100 \rangle$

Die Korrelation ist zwischen allen sechs Orientierungsmöglichkeiten zugelassen.

- b) Zwei Leerstellen im Abstand $1/2 \langle 110 \rangle$

Die Korrelation ist zwischen allen zwölf Orientierungsmöglichkeiten zugelassen.

- c) Zwei Leerstellen im Abstand $1/2 \langle 111 \rangle$ mit einem Metallion auf der Position zwischen beiden Leerstellen.

Die Korrelation ist zwischen allen vier Orientierungsmöglichkeiten zugelassen.

d) Zwei Leerstellen im Abstand $1/2 \langle 111 \rangle$ mit einem unbesetzten Metallplatz auf der Position zwischen beiden Leerstellen.

Die Korrelation ist zwischen allen vier Orientierungsmöglichkeiten zugelassen.

Keines der vier möglichen Modelle einer Mikrodomäne aus zwei gepaarten Leerstellen kann für sich alleine das beobachtete Beugungsbild erklären. Die Modellrechnungen IIa und IIb (Abb. D-4 und D-5) weisen grob falsche Intensitäten auf, so dass diese Modelle für weitere Rechnungen nicht mehr berücksichtigt wurden. Das Modell IIc (Abb. D-6) welches von Anderson et al. (1986) zur Erklärung der diffusen Streuung in Yttrium-stabilisiertem Zirkonia benutzt wurde, zeigt etwas bessere Anpassung an die beobachteten Intensitäten und einen geringfügig besseren R-Wert, kann allerdings die beobachteten Intensitäten auch nicht befriedigend erklären. Die Erklärung die Anderson et al. (1986) geben, kann also auf das Calcium-stabilisierte Zirkonia nicht zutreffen. Ebenso liefert das Modell IId (Abb. D-7) falsche Peakintensitäten, ohne jedoch hohe Intensitäten abseits der Peaks zu zeigen, wie das Modell IIc.

III. Eine Kombination von Mikrodomänen aus einer einzelnen Leerstelle und aus gepaarten Leerstellen.

Die verwendeten Kristalle hatten eine Leerstellenkonzentration von 7,5 % Leerstellen auf dem Sauerstoffuntergitter. Bei dieser Konzentration haben, unter der Annahme völlig gleichmäßiger Verteilung, im statistischen Mittel 66 % der Leerstellen keine weitere Leerstelle als direkten Nachbarn, während 33 % der Leerstellen eine weitere Leerstelle als direkten Nachbarn haben. Komplexe mit mehr als zwei direkt benachbarten Leerstellen liegen zu weniger als 1 % vor und werden in der weiteren Abhandlung unberücksichtigt. Diese Mengenverhältnisse wurden als fester Parameter den folgenden Modellen beigegeben. Das Modell bestand aus einer Mikrodomäne mit einer einzelnen Leerstelle und einer Mikrodomäne des Typs IIc. Innerhalb der Gruppe der Mikrodomänen aus einer Leerstelle wurden die Korrelationen nach dem Modell Ib zugelassen, innerhalb derer aus zwei Leerstellen wurden keine Korrelationen zugelassen. Die folgenden Orientierungsbeziehungen zwischen den zwei verschiedenen Mikrodomänentypen wurden gerechnet:

a) Korrelationen zwischen jeder Mikrodomäne des Typs Ib und jeder Mikrodomäne des Typs IIc.

b) Korrelationen nur zwischen den Mikrodomänen des Typs Ib und den

Mikrodomänen des Typs IIc, die zu diesem parallel stehen.

b2) Wie b), nur ist die Verschiebung der O(4) in der Mikrodomäne I in $\langle 111 \rangle$ angenommen

b3) Wie b2), zusätzlich ist die Verschiebung der O(2) in der Mikrodomäne I in $\langle 211 \rangle$ angenommen.

c) Korrelationen nur zwischen den Mikrodomänen des Typs Ib und den Mikrodomänen des Typs IIc, die zu diesem nicht parallel stehen.

d) Korrelationen nur zwischen den Mikrodomänen des Typs Ia und den Mikrodomänen des Typs IId, die zu diesem parallel stehen.

Da die verschiedenen Varianten des Modells I keine signifikanten Intensitätsunterschiede zeigten, wurden in den verschiedenen Modellen vom Typ III die Modelle Ia und Ib kombiniert mit Mikrodomänen vom Typ IIc. Das Modell IIIa (Abb. D-8) zeigt einigermaßen gute Beschreibung der Intensitäten der diffusen Peaks, zeigt jedoch viel zu hohe Intensität nahe den Braggpeaks, was bei der Berechnung der R-Werte nicht berücksichtigt wird.

Das Modell IIIb zeigt eine sehr gute Anpassung der Rechnung an die beobachteten Daten. Das Beugungsbild wird qualitativ beschrieben, die quantitative Übereinstimmung ist gut. Der R-Wert der Peakintensitäten beträgt 27 %, die Differenzintensitäten in Abbildung D-9 weisen nur geringe Werte auf. Eine genaue Diskussion dieses Modells, mit einer Betrachtung der Unsicherheiten der Bestimmung der Atomparameter erfolgt im nächsten Kapitel.

Die Variationen dieses Modells, die Modelle IIIb2 und IIIb3 zeigen schlechtere Anpassung an die beobachteten Daten als das Modell IIIb. Die Verschiebungsrichtungen für die O(2) und O(4) sind also im Modell IIIb korrekt.

Die Kombination der Mikrodomänen in den Modellen IIIc und IIId liefert Intensitäten, die zu falsch sind, um weiter berücksichtigt zu werden (Abb. D-12 und D-13).

IV. Eine Kombination von Mikrodomänen aus einer einzelnen Leerstelle und gepaarten Leerstellen vom Typ IId.

Dieses Modell ist analog zu dem Modell III. lediglich wird statt der Mikrodomäne vom Typ IIc eine Mikrodomäne vom Typ IId verwendet.

a) Korrelationen nur zwischen den Mikrodomänen vom Typ Ib und den Mikrodomänen des Typs IId, die zu diesem parallel stehen.

b) Korrelationen nur zwischen den Mikrodomänen vom Typ Ia und den Mikrodomänen des Typs IId, die zu diesem parallel stehen.

Beide Modelle zeigen eine deutlich schlechtere Anpassung als das Modell IIIb, siehe Abbildungen D-14 und D-15. Bei dem Modell IVb ist zusätzlich eine sehr abweichende Intensitätsverteilung um die Braggpeaks zu beobachten. Eine Mikrodomäne vom Typ IId kann somit auch in der Kombination mit der Mikrodomäne vom Typ I das Beugungsbild nicht erklären. Die Existenz einer solchen Mikrodomäne in Calcium-stabilisiertem Zirkonia kann mithin ausgeschlossen werden.

V. Eine Kombination von Mikrodomänen aus einer einzelnen Leerstelle mit einheitlicher Metallzusammensetzung und Mikrodomänen aus gepaarten Leerstellen vom Typ IIc.

Um abschätzen zu können, wie signifikant die Metallzusammensetzung der Mikrodomänen bestimmt werden kann, wurden zwei Modelle gerechnet, in denen Ca bzw. Zr durch das jeweils andere Ion ersetzt wurden, wobei jedoch der Parameter der Verschiebung getrennt belassen wurde. So werden zwei Mikrodomänen erhalten, eine, in der nur Zirkoniumionen als nächste Nachbarn um die Sauerstoffleerstelle vorliegen und eine Mikrodomäne, in der nur Calciumionen als nächste Nachbarn vorliegen. Für beide Modelle ist die Korrelation zwischen den Mikrodomänen vom Typ Ib und IIc nur für die zugelassen, die parallel stehen.

a) Mikrodomäne vom Typ Ib, in der die Calciumposition durch Zirkonium ersetzt ist

b) Mikrodomäne vom Typ Ib, in der die drei Zirkoniumpositionen durch Calcium ersetzt sind.

Die Vorwärtsrechnungen für das Modell Va (Abb. D-16) zeigen trotz des geringeren R-Wertes der Peakintensitäten, Tab. D-1, eine leicht schlechtere Anpassung des gesamten Datensatzes als die für das Modell IIIb. Die Differenzintensitäten sind leicht höher, allerdings so geringfügig, daß die Existenz von Mikrodomänen vom Typ Ib, die kein Calciumion enthalten nicht ausgeschlossen werden kann. Die Tatsache, daß der Parameter für die Verschiebung des Zirkoniumions, welches auf dem Calciumplatz der Mikrodomäne Ib liegt, zu einem anderen Wert verfeinert, als die übrigen drei Zirkoniumionen, ist ein Hinweis darauf, daß die Mikrodomänen wohl doch ein Calciumion enthalten.

Die analogen Rechnungen für das Modell Vb ergeben einen höheren R-Wert der Peakintensitäten, Tab D-1, und deutlich höhere Differenzintensitäten (Abb. D-17). Diese Modell liegt damit außerhalb der Unsicherheit der Rechnungen, so daß die Existenz von Mikrodomänen, welche nur Calciumionen enthalten ausgeschlossen werden kann.

VI. Eine Kombination von Mikrodomänen aus einer einzelnen Leerstelle, in denen alle übernächsten Sauerstoffnachbarn der Fehlstelle verschoben sind, mit Mikrodomänen aus gepaarten Leerstellen vom Typ IIc.

Um abschätzen zu können, wie weit die Verzerrung um die Leerstelle reicht, und wie signifikant die Annahme eines einzelnen Calciumions pro Mikrodomäne ist, wurde diese Mikrodomäne so erweitert, daß alle übernächsten Nachbarn der Leerstelle verschoben sind.

a) Verschiebung der O(4) in $\langle 101 \rangle$

b) Verschiebung der O(4) in $\langle 111 \rangle$

Beide Modelle zeigen eine sehr schlechte Anpassung (Tab. D-1 und Abb. D-18 und D-19). In beiden Fällen verfeinert auch die Position der Sauerstoffionen O(3) und O(4) zu fast genau der Position in der idealen Fluoritstruktur. Eine Verschiebung der übernächsten Nachbarn der Sauerstoff-leerstelle macht sich also nur um das Calciumion in der Mikrodomäne bemerkbar, die übernächsten Nachbarn, welche die Zirkoniumionen umgeben, sind nicht wesentlich von den idealen Fluoritplätzen verschoben, trotz der Verschiebung der Zirkoniumionen um etwa 0,013 nm.

7.2.2. Diskussion der bei Raumtemperatur vorliegenden Defektstruktur

Als beste Anpassung der Rechnung an die Daten erwies sich das Modell IIIb. Der Typ der Mikrodomänen in diesem Modell entspricht denen der Abbildungen 13 und 17. In der Mikrodomäne mit nur einer Sauerstoff-leerstelle, vom Typ I ist die Leerstelle von drei Zirkoniumionen und einem Calciumion koordiniert, welche in Richtung $\langle 111 \rangle$ von der Leerstelle weg verschoben ist. Die sechs nächsten Sauerstoffnachbarn der Leerstelle sind in Richtung $\langle 100 \rangle$ verschoben, wobei die O(1) von der Leerstelle weg verschoben sind, während die O(2) auf die Leerstelle zu verschoben sind. Die übernächsten Sauerstoff-nachbarn, welche das Calciumion umgeben, O(3) und O(4) in Abbildung 13,

sind entlang $\langle 111 \rangle$, bzw. $\langle 110 \rangle$ vom Calciumion weg verschoben. In der Mikrodomäne, welche zwei gepaarte Leerstellen enthält, sind die Sauerstoffnachbarn in Richtung $\langle 100 \rangle$ auf die Leerstelle zu verschoben, während die Metallionen in Richtung $\langle 111 \rangle$ von der Leerstelle weg verschoben sind. Die Beträge der Verschiebungen sind in Tabelle 2 aufgelistet, einige der resultierenden Atomabstände in Tabelle 3.

	Parameter	Wert	
Modell IIIb	O(1)	- 0,011	$\pm 0,005$ Mikrodomäne vom Typ I
	O(2)	0,032	$\pm 0,006$
	O(3)	0,014	$\pm 0,002$
	Zr	0,015	$\pm 0,002$
	Ca	0,034	$\pm 0,005$
	O	0,079	$\pm 0,007$ Mikrodomäne vom Typ IIc
	Metall	0,014	$\pm 0,006$

Tabelle 2. Ortsparameter der Mikrodomänen für das Modell IIIb

Atompaar	Bindungsabstand in nm
O(3)-Ca	0,204
O(3)-Ca	0,222
O(2)-Ca	0,227
O(1)-Zr	0,230
O(2)-Zr	0,219
O(3)-Zr	0,209
O(4)-Zr	0,218

Tabelle 3. Atomabstände in den Mikrodomänen vom Typ I

Innerhalb der Gruppe der Mikrodomänen sind nur diejenigen miteinander korreliert, die parallel sind oder unter einem Winkel von $54,7^\circ$ stehen, die vom Typ IIc sind untereinander nicht korreliert und zwischen den beiden Gruppen sind nur die Mikrodomänen korreliert, die parallel zueinander stehen.

Die Verfeinerung der Peakintensitäten erbrachte einen gewichteten R-Wert von 27,0 %. Die Abbildungen 23,24 und 25 zeigen das Ergebnis der Vorwärtsrechnungen für die nullte und die erste Schicht der $[110]$ Zone sowie die nullte Schicht der $[100]$ Zone. Alle drei Schichten zeigen sehr gute qualitative und quantitative Übereinstimmung der berechneten Daten mit den gemessenen. Alle beobachteten diffusen Maxima in den gemessenen Schichten der $[110]$ Zone werden in den Vorwärtsrechnungen beschrieben und in recht

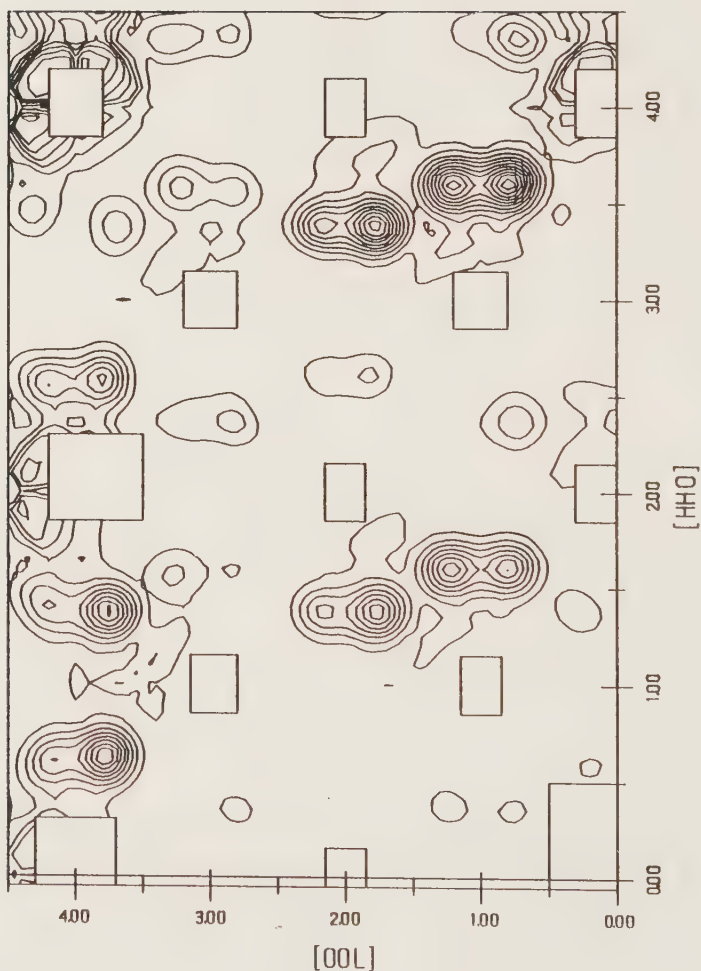


Abb. 23a Berechnete Intensität in der nullte Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone, integrale Intensität, $T=290\text{ K}$

Die Höhenlinien sind linear gestaffelt mit dem Abstand 50 Counts, die unterste dargestellte Höhenlinie ist bei 100 Counts. Die Braggreflexe sowie die nicht gemessenen Bereiche sind durch die weißen Rechtecke ausgespart.

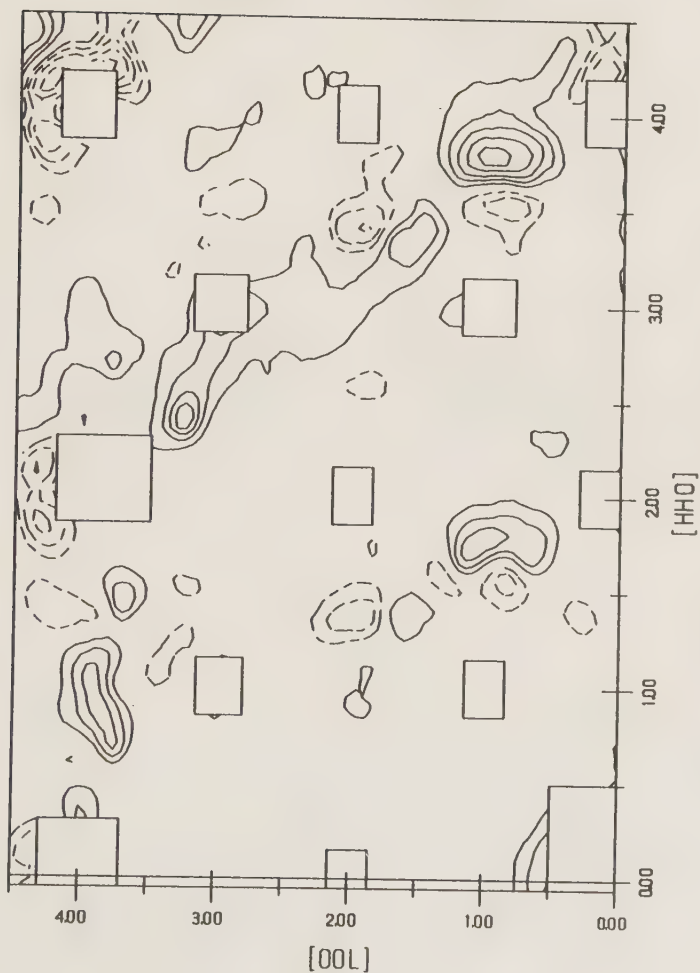


Abb. 23b Differenzintensität $I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$ in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone, integrale Intensität, $T=290$ K

Die Höhenlinien sind linear gestaffelt mit dem Abstand 50 Counts. Die unterste Höhenlinie ist bei 50 bzw. -50 Counts. Die Braggreflexe sowie die nicht gemessenen Bereiche sind durch die weißen Rechtecke ausgespart.

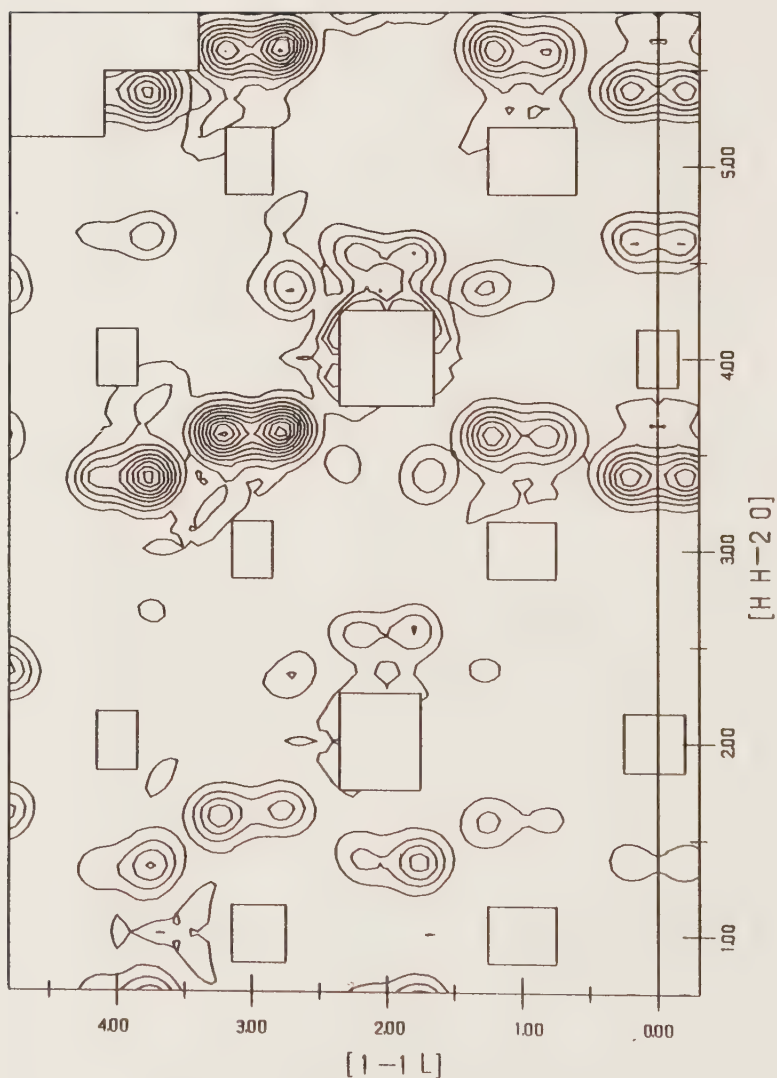


Abb. 24a Erste Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone, $T=290\text{ K}$

Die Höhenlinien sind linear gestaffelt mit dem Abstand 50 Counts, die unterste dargestellte Höhenlinie ist bei 100 Counts. Die Braggreflexe sowie die nicht gemessenen Bereiche sind durch die weißen Rechtecke ausgespart.

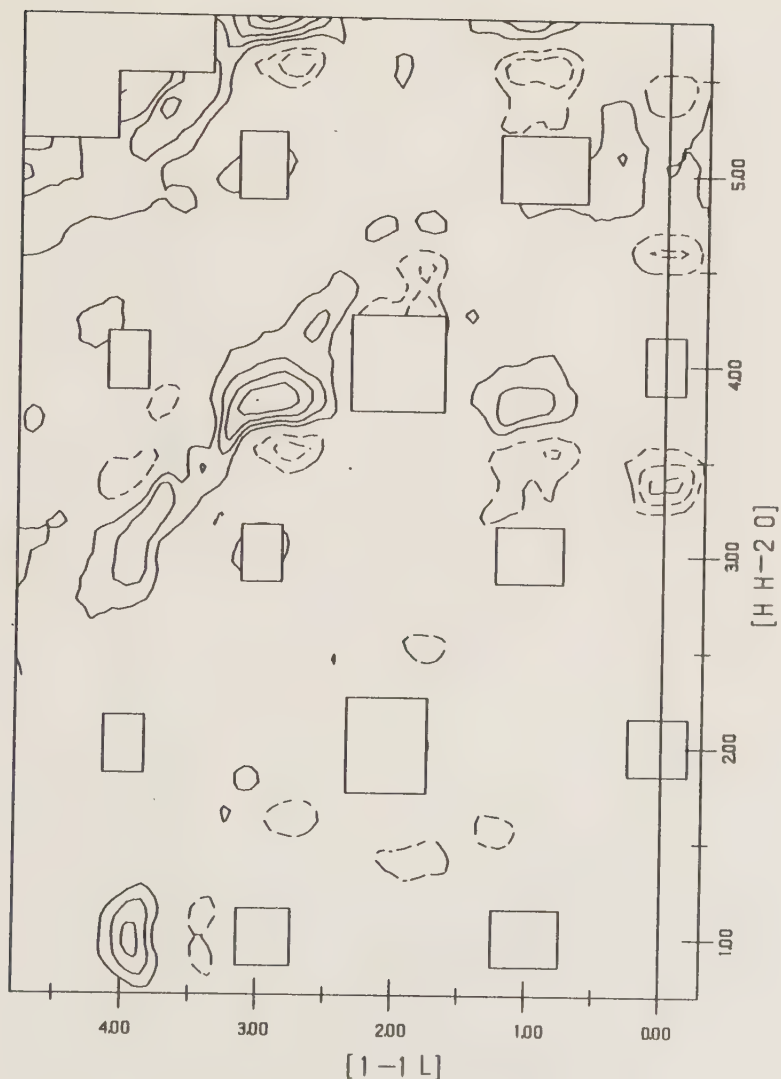


Abb. 24b Differenzintensität $I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$ in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone, integrale Intensität, $T=290\text{ K}$

Die Höhenlinien sind linear gestaffelt mit dem Abstand 50 Counts. Die unterste Höhenlinie ist bei 50 bzw. -50 Counts. Die Braggreflexe sowie die nicht gemessenen Bereiche sind durch die weißen Rechtecke ausgespart.

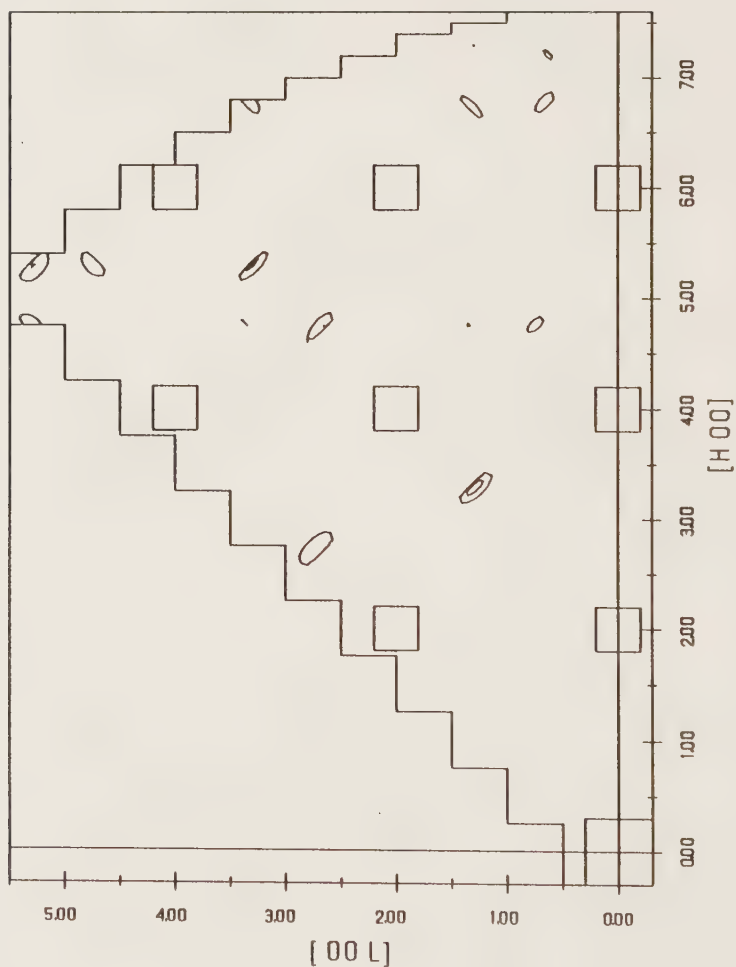


Abb. 25a Berechnete Intensität in der nullten Schicht der $[0,1,0]$ Zone, integrale Intensität, $T=290\text{ K}$

Die Höhenlinien sind linear gestaffelt mit dem Abstand von 50 Counts, die unterste dargestellte Höhenlinie ist bei 100 Counts. Die breiten Bänder diffuser Intensität werden in diesen Modellrechnungen nicht beschrieben.

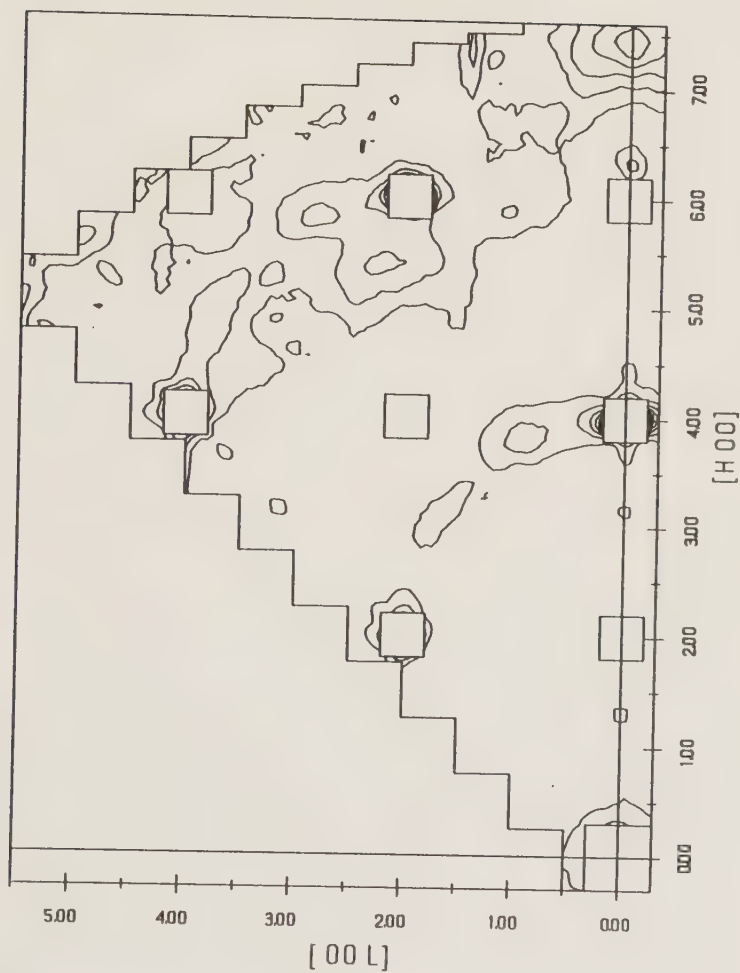


Abb. 25b Differenzintensität $I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$ in der nullten Schicht der $[0, -1, 0]$ Zone, integrale Intensität, $T=290\text{ K}$

Die Höhenlinien sind linear gestaffelt mit dem Abstand 50 Counts. Die unterste Höhenlinie ist bei 50 bzw. -50 Counts. Die Braggreflexe sowie die nicht gemessenen Bereiche sind durch die weißen Rechtecke ausgespart.

genauer Anpassung an die gemessenen Intensitäten berechnet. Lediglich zwei der schwächeren der beobachteten Streuphänomene werden nicht komplett beschrieben, zum einen die schwachen Bänder diffuser Intensität und die verbreiterte Form der diffusen Maxima um 1,6 1,6 1,0 und um 3,6 3,6 1,0.

Im folgenden sollen nun die Standardabweichungen bei der Bestimmung der Defektstruktur im Einzelnen diskutiert werden. Die Unsicherheiten der Atomparameter sind in Tabelle 2 aufgelistet und betragen zwischen 10 und 45 %. Die größte Unsicherheit weist der Ortsparameter der Sauerstoffionen O(1) mit 45 % auf. Der negative Wert des Ortsparameters bedeutet eine Verschiebung von der Leerstelle weg, während die anderen Sauerstoffnachbarn der Leerstelle, die O(2), deutlich auf die Leerstelle zu verschoben sind. Da die Leerstelle eine relativ positive Ladung besitzt, sollte eigentlich eine Verschiebung der Sauerstoffe auf die Leerstelle hin zu erwarten sein. Die große Unsicherheit des Ortsparameters der O(1) läßt keinen eindeutigen Schluß zu, daß diese Sauerstoffionen tatsächlich von der Leerstelle weg verschoben sind. Da die Verschiebung der O(1) nur ein Drittel der Verschiebung der O(2) beträgt, kann geschlossen werden, daß die Struktur der Mikrodomäne nicht nur durch rein ionische Bindungen bestimmt wird, sondern ebenso kovalente Anteile vorliegen wie sie von Ho (1985) beschrieben werden.

Die Größenordnung der Verschiebung der O(2), von $\Delta a/a = 0,032$, bzw. 0,016 nm, stimmt gut mit den Werten von Morinaga et al. (1980) und Lorenz (1988) überein. Die Sauerstoffionen sind in etwa doppelt so weit verschoben wie die Zirkoniumionen, ein Ergebnis, welches in guter Übereinstimmung mit den Erwartungen aufgrund der Ionenleitfähigkeit von Zirkonia steht.

Das Calciumion ist um einen ähnlichen Betrag verschoben, wie die Sauerstoffionen, dies ist bedingt durch den erheblich größeren Ionenradius von 0,112 nm, gegenüber 0,084 nm des Zirkoniumions. Trotz der Verschiebung der nächsten Nachbarn des Calciumions, der O(3), liegen sowohl die O(2)-Ca, als auch die O(3)-Ca Bindungsabstände deutlich unter der Summe der Ionenradien von 0,250 nm, Shannon (1976), Tabelle 3. Es steht daher zu erwarten, daß auch die übernächsten Nachbarn des Calciumions verschoben sind, und somit weiterreichende Verzerrungsfelder zu erwarten sind. Eine quantitative Rechnung dieser Verzerrung läßt sich im Rahmen dieses Modells nicht mehr durchführen, da dafür die Zahl der Parameter zu groß wäre.

Die Rechnungen für die Modelle VI zeigen, daß die Verschiebung derjenigen übernächsten Sauerstoffnachbarn der Leerstelle, welche die Zirkoniumionen umgeben nicht signifikant gering ist. Die Bindungsabstände O-Zr, Tabelle 2, sind auch in guter Übereinstimmung mit dem Bindungsabstand von 0,222 nm in der unverzerrten Struktur.

Tabelle 2 zeigt eine auffällig große Verschiebung der Sauerstoffionen in der Mikrodomäne, welche aus zwei gepaarten Leerstellen besteht. Dieser Mikrodomäne sind nur die nächsten Nachbarn der Leerstellen zugrundegelegt, da ein Calciumion nur auf der zentralen Position zwischen den beiden Leerstellen liegt, und die weiteren Metallnachbarn als Zirkonium angenommen sind. Da die Metallverschiebung zu demselben Wert verfeinert wie für die andere Mikrodomäne, und bei dieser ebenfalls keine Verschiebung der übernächsten Sauerstoffnachbarn der Leerstelle beobachtet wurde, kann dieses Modell als genügend genau angesehen werden.

Die Berechnung für das Modell IIIb geht von einer Mikrodomäne aus, deren Zusammensetzung aus einem Calciumion und drei Zirkoniumionen als direkte Nachbarn der Leerstelle besteht. Bei dieser Zusammensetzung ist die Mikrodomäne elektrisch neutral geladen, besitzt aber ein Dipolmoment. Vergleicht man die Vorwärtsrechnungen mit denen des Modells V, so zeigt sich, daß die Annahme einer Mikrodomäne, die kein Calcium enthält, zu einer geringfügig schlechteren Anpassung führt. Der Ortsparameter des Zirkoniumions, welches das Calcium ersetzt, verfeinert zu einem anderen Wert als der der übrigen Zirkoniumionen, Tabelle D-2. Dies kann als weiterer Hinweis darauf gewertet werden, daß diese Position tatsächlich bevorzugt mit Calcium besetzt ist. Wegen des geringfügigen Unterschiedes in den Vorwärtsrechnungen, kann die Existenz von Mikrodomänen, die kein Calcium enthalten, nicht ausgeschlossen werden.

Faber, Mueller und Cooper (1978) beobachteten in Calcium- und in yttriumstabilisiertem Zirkonia eine Verschiebung der Sauerstoffionen in $\langle 100 \rangle$. Andersen et al. (1985,1986) in yttriumstabilisiertem Zirkonia ebenfalls in $\langle 100 \rangle$, Horiuchi et al. (1984) dagegen in yttriumstabilisiertem Zirkonia sowohl in $\langle 100 \rangle$, als auch in $\langle 111 \rangle$. Morinaga et al. (1979,1980) beschreiben nur $\langle 111 \rangle$ als Verschiebungsrichtung in calcium- und in yttriumstabilisiertem Zirkonia. Diese widersprüchlichen Angaben können im Rahmen des diskutierten Mikrodomänenmodells verstanden werden. Die Verschiebung in $\langle 100 \rangle$ entspricht der Verschiebung der nächsten Nachbarn der Leerstelle auf diese

Leerstelle zu, während die Verschiebung in $\langle 111 \rangle$ der Verschiebung derjenigen übernächsten Nachbarn der Leerstelle entspricht, welche das Calciumion umgeben. Diese zweite Verschiebungsrichtung wurde von Andersen et al. (1985, 1986) nicht berücksichtigt, da sie ihrer Mikrodomäne nur die nächsten Nachbarn der Leerstelle zugeordnet hatten. In calciumstabilisiertem Zirkonia liegen dagegen beide Verschiebungsrichtungen vor.

Da als Datensatz nur die Peakintensitäten der diffusen Maxima vorlagen, konnte die Kohärenzlänge nicht verfeinert werden. Statt dessen wurde das Modell IIIb mit verschiedenen Ansätzen für den Parameter der Korrelationslänge verfeinert. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Anhang D als Modell VII dargestellt. Aus den Vorwärtsrechnungen ergab sich für den Parameter ein Wert von $0,12 \pm 0,02$. In Abbildung 22 ist die Funktion $H(x)$ für verschiedene Werte der Kohärenzlänge dargestellt. Der Wert von 0,12 entspricht einer Kohärenzlänge von 6,6 nm. Dieser Wert ist größer als der Wert von 2,5 nm, der sich aus der Halbwertsbreite der diffusen Maxima ergibt. Bei der Berechnung der Korrelationsfunktion nach Gleichung 25 zeigte sich, daß die Intensität an den Stellen des reziproken Raumes, die einem Satellitenvektors der doppelten Länge entsprechen, zu groß berechnet wurde. Die Berechnung der Korrelationsfunktion wurde daher bei der 1,5 fachen Länge des Satellitenvektors abgebrochen. Dies entspricht einer stärkeren Dämpfung der Korrelationsfunktion, als diese in der benutzten Form beschreiben kann. Mithin ist also die Kohärenzlänge kürzer, als in Abbildung 22 ersichtlich und wie aus Gleichung 34 berechnet. Berücksichtigt man diese Überlegung, so stimmt die Kohärenzlänge in etwa mit der beobachteten Kohärenzlänge überein. Die Halbwertsbreite der berechneten diffusen Maxima stimmt gut mit den beobachteten überein.

In dem Modell IIIb sind von den Mikrodomänen, die nur eine Leerstellen enthalten, nur diejenigen miteinander korreliert, deren $\text{Ca} \rightarrow$ Leerstellen Vektoren parallel oder unter einem Winkel von 54° zu einander stehen. Für die Erklärung läßt sich, neben weitreichenden Verzerrungsfeldern, das Dipolmoment der Mikrodomänen heranziehen, welches eine antiparallele Ausrichtung verhindert. Die zu beobachtende Verzerrung um das Calciumion, welche zudem über die nächsten Nachbarn hinauswirkt, ist ein weiterer Grund für die Korrelation der Mikrodomänen. Bei einer Leerstellenkonzentration von 7,5 %, ist die Zahl der gepaarten Leerstellen zu gering, als daß eine merkliche Korrelation zwischen Mikrodomänen aus gepaarten Leerstellen vorläge. Die Aus-

dehnung dieser Mikrodomänen entspricht in $\langle 111 \rangle$ etwa einer Elementarzelle. Damit sind diese Mikrodomänen zu groß, als daß bei dem Überstrukturvektor, von 0,4 0,4 0,8, zwei Mikrodomänen als direkte Nachbarn vorliegen könnten.

7.3. Ergebnisse für die Messungen bei T=1550 K

7.3.1. Durchgeführte Modellrechnungen für die Messungen bei T=1550 K

Da bei den Hochtemperaturmessungen nur die Intensität von 30 diffusen Maxima gemessen werden konnten, war eine vollständige Analyse wie bei Raumtemperatur nicht möglich. Aufbauend auf den Ergebnissen der Messungen bei Raumtemperatur wurde daher nur das Modell der Mikrodomänen vom Typ IIIb verwendet. Für dieses Modell wurden die Beträge der Verschiebungen aus Verfeinerungsrechnungen bestimmt.

Die geringe Zahl der Datenpunkte ließ eine Verfeinerung der Temperaturfaktoren nicht zu. Es wurden statt dessen die Temperaturfaktoren verwendet, die Marxreiter (1988) an Pulverproben von kubisch stabilisiertem Zirkonia mit Rietveldverfeinerungen bestimmt hatte. Die Temperaturfaktoren zeigen eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur. Aus der Extrapolation gegen $T=0$ K wurde der statische Anteil der Temperaturfaktoren bestimmt. Die Differenz zwischen dem statischen Temperaturfaktor und dem berechneten Temperaturfaktor für eine gegebene Temperatur wurde als echter, rein thermischer Temperaturfaktor verwendet.

Vergleicht man die rein elastische Messung mit der integralen Messung, so erkennt man, daß in der rein elastischen Messung die diffusen Maxima viel schärfer aufgelöst werden (Abb. 9 und 10). Ein weiterer Unterschied ist in Abbildung 26 zu erkennen, in der die Intensität der Messungen entlang der Gerade von (110) bis (4,3 4,3 3,3) dargestellt ist. Es ist deutlich zu erkennen, daß die integrale Messung einen quadratisch ansteigenden Untergrund hat, während der Untergrund der rein elastischen Messung konstant ist. Für die Verfeinerungen wurden daher nur die rein elastischen Messungen verwendet. Für die Vorwärtsrechnungen der integralen Messung wurden die Ortsparameter verwendet, die in der Verfeinerung der elastischen Messung bestimmt worden waren. Lediglich ein Skalenfaktor wurde angepaßt.

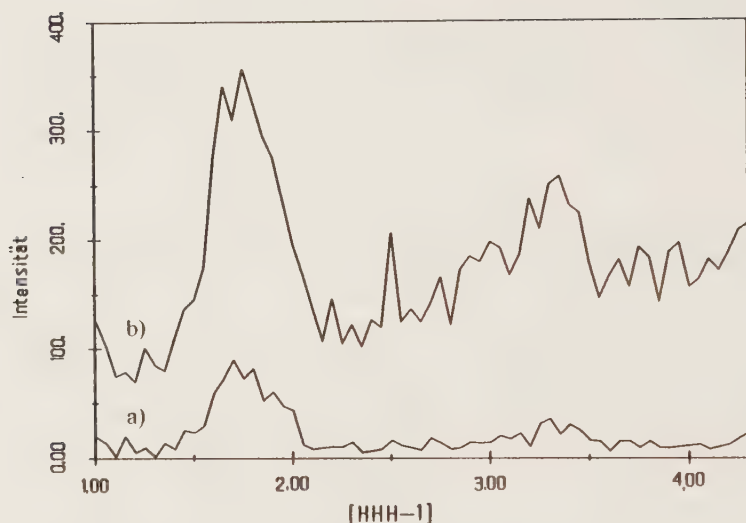


Abb. 26 Intensität der Messungen bei $T=1550$ K entlang der Geraden von (110) bis (4,3 4,3 3,3)
a) elastische Messung b) integrale Messung

Im Vergleich der Raumtemperaturmessungen (Abb. 5 bis 8), und der Messungen bei 1550 K (Abb. 9 und 10), ist klar zu erkennen, daß das Verhältnis der Intensität der diffusen Maxima zu der des Untergrundes bei 1550 K einen kleineren Wert hat. Diese Intensitätsminderung kann nicht nur durch den Temperaturfaktor erklärt werden. Bei Verwendung der von Marxreiter (1988) bestimmten Temperaturfaktoren weisen die berechneten diffusen Maxima die korrekten Intensitäten auf. Die Halbwertsbreiten der berechneten diffusen Maxima sind allerdings erheblich kleiner, als die der beobachteten Maxima. Neben der Intensitätsverringering durch den Temperaturfaktor tritt noch eine Verringerung der Kohärenzlänge auf, wodurch die Halbwertsbreiten der Maxima vergrößert werden.

Aus Vorwärtsrechnungen mit verschiedenen Werten für die Kohärenzlänge ergab sich, daß eine reine Verkürzung der Kohärenzlänge zwar die korrekte Halbwertsbreite der diffusen Maxima ergibt, allerdings dadurch auch falsche Intensitäten für die Gebiete abseits der diffusen Maxima berechnet werden. Für kleine Werte der Kohärenzlänge weist die Funktion Z in Gleichung 26 (Kapitel 5), noch deutlich von null verschiedene Werte auf, sodaß das Produkt mit dem Strukturfaktor zu hohen und falschen Intensitäten

führt. Bei hohen Temperaturen können daher nicht mehr alle Mikrodomänen korreliert verteilt sein. Es muß, neben der Verringerung der Kohärenzlänge, auch noch eine Verringerung des Anteils der Mikrodomänen, welche korreliert verteilt sind, stattfinden. Diese Verringerung muß durch einen Wichtungsfaktor vor dem Faltungsprodukt der Korrelationsfunktionen Z mit dem reziproken Gitter G in Gleichung 26 (Kapitel 5), beschrieben werden. Ist dieser Faktor gleich eins, wie bei Raumtemperatur, so sind alle Mikrodomänen korreliert, während sonst nur ein Anteil der Mikrodomänen korreliert verteilt ist, und der Rest in unkorrelierter Verteilung in der Matrix des ungeordneten Kristalls verteilt ist. Da dieser Wichtungsfaktor zu 99% mit dem allgemeinen Skalenfaktor korreliert ist, war eine Verfeinerung des Wertes unmöglich. Es wurden stattdessen Verfeinerungen der Ortsparameter und des Skalenfaktors für verschiedene Werte des Wichtungsfaktors und der Kohärenzlänge durchgeführt. Anhand von Vorwärtsrechnungen konnten dann die besten Werte abgeschätzt werden.

7.3.2. Diskussion der Defektstruktur bei $T=1550$ K

Die Abbildungen 27 und 28 zeigen die Vorwärtsrechnungen der rein elastischen und der integralen Messung für das beste Modell, die Ortsparameter und ihre Unsicherheiten aus den Verfeinerungen sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Parameter	Wert	Unsicherheit
O(1)	0,031	$\pm 0,009$
O(2)	fix	
O(3)	fix	
Zr	0,012	$\pm 0,004$
Ca	0,045	$\pm 0,013$
O	fix	
Metall	fix	

Tabelle 4. Ortsparameter der Mikrodomänen bei $T=1550$ K

Qualitativ wird das Beugungsbild in den Abbildungen 9 und 10 sehr gut beschrieben, auch die quantitative Anpassung ist gut. Alle diffusen Maxima werden an den korrekten Stellen mit sehr guter Bestimmung der Intensität beschrieben. Lediglich die Form der Maxima ist zu symmetrisch. Zu kleinen 2θ hin werden zu hohe Intensitäten berechnet, zu großen 2θ dagegen zu kleine Intensitäten. Dieser Effekt wird in der gleichen Form auch für die Raumtem-

Modell IIIb, $T=1550\text{K}$, $\Delta=0,175$

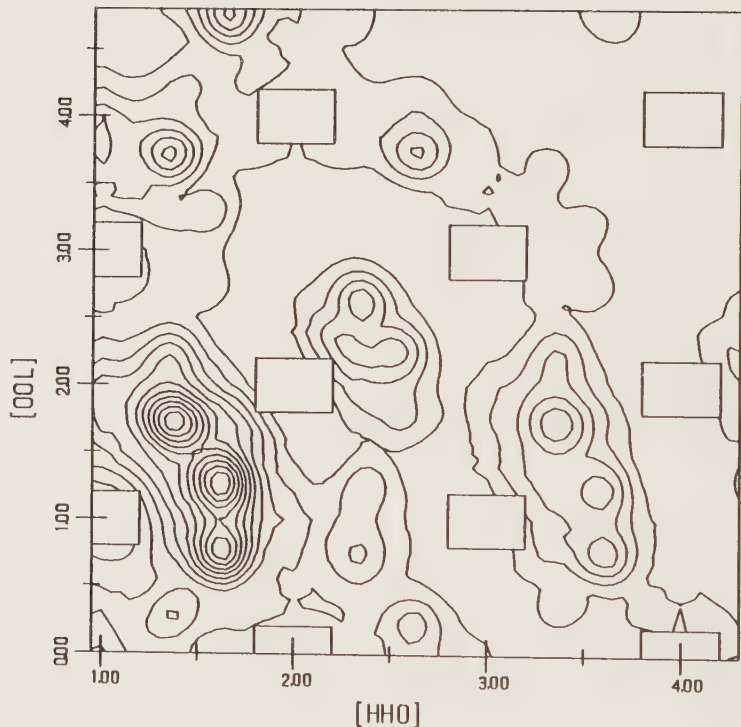


Abb. 27a Berechnete Intensität in der nullte Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone,
 $T=1550\text{ K}$, elastische Intensität

Die Höhenlinien sind linear gestaffelt mit dem Abstand 10 Counts, die unterste dargestellte Höhenlinie ist bei 20 Counts. Die Braggreflexe sind durch die weißen Rechtecke ausgespart.

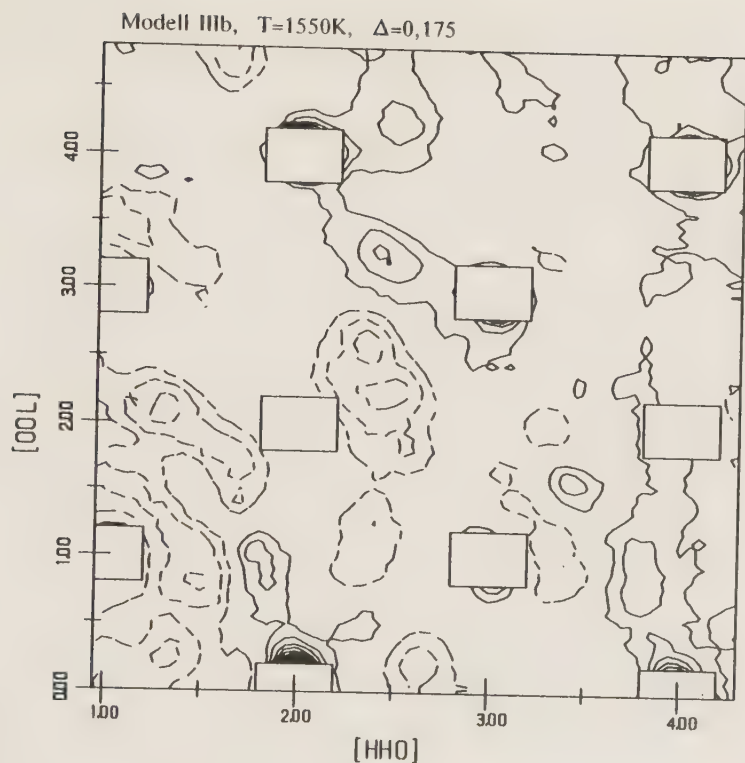


Abb. 27b Differenzintensität $I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$ in der nullten Schicht der $[1.-1.0]$ Zone, elastische Intensität, $T=1550\text{ K}$

Die Höhenlinien sind linear gestaffelt mit dem Abstand 10 Counts. Die unterste Höhenlinie ist bei 10 bzw. -10 Counts. Die Braggreflexe sowie die nicht gemessenen Bereiche sind durch die weißen Rechtecke ausgespart.

Modell IIIb, $T=1550\text{K}$, $\Delta=0,175$

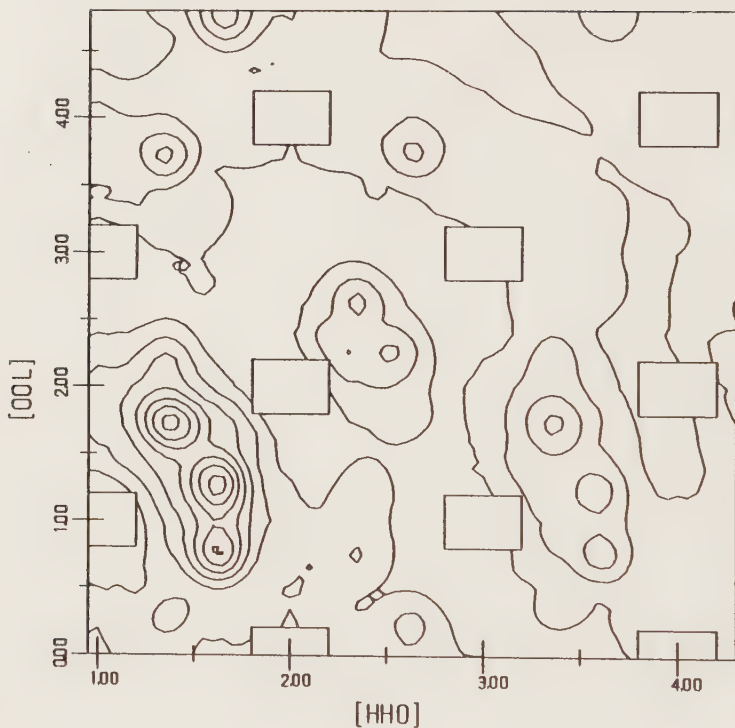


Abb. 28a Berechnete Intensität in der nullte Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone,
 $T=1550\text{ K}$, integrale Intensität

Die Höhenlinien sind linear gestaffelt mit dem Abstand 50 Counts, die unterste dargestellte Höhenlinie ist bei 100 Counts. Die Braggreflexe sind durch die weißen Rechtecke ausgespart.

Modell IIIb, $T=1550\text{K}$, $\Delta=0,175$

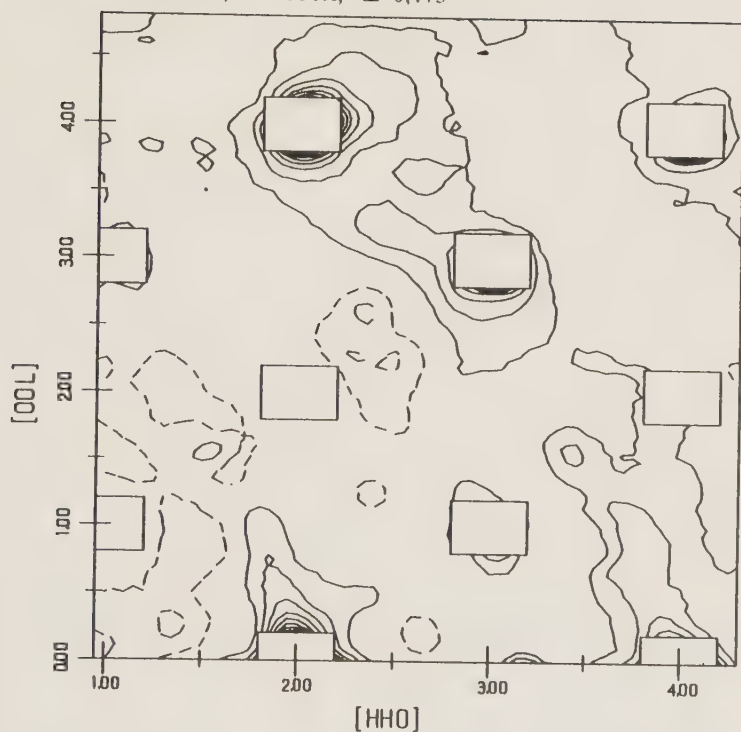


Abb. 28b Differenzintensität $I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$ in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone, integrale Intensität, $T=1550\text{ K}$

Die Höhenlinien sind linear gestaffelt mit dem Abstand 50 Counts. Die unterste Höhenlinie ist bei 50 bzw. -50 Counts. Die Braggreflexe sowie die nicht gemessenen Bereiche sind durch die weißen Rechtecke ausgespart.

peraturmessungen beobachtet. Das breite Band diffuser Intensität vom (440) Reflex bis zum (224) Reflex wird nur unvollständig berechnet, allerdings lassen sich in der Darstellung der Differenzintensität (Abb. 27b und 28b), keine klar strukturierten Restintensitäten erkennen.

Als signifikante Parameter verbleiben nur die O(1) Verschiebung sowie die Metallverschiebung in der Mikrodomäne, die nur eine Leerstelle enthält. Die übrigen Verschiebungsparameter wurden zu Werten, die kleiner als die Unsicherheiten waren, verfeinert und wurden daher auf null zurückgesetzt. Eine detaillierte Information über die Struktur der Mikrodomänen ist damit nur eingeschränkt möglich. Die Verschiebung der Metalle weist innerhalb der Fehlergrenzen denselben Wert auf wie bei Raumtemperatur. Die Interpretation der Sauerstoffverschiebungen wird dadurch erschwert, daß nur der Parameter O(1) einen signifikanten Wert aufweist. Mit $\Delta a/a=0,031$ ist diese Verschiebung etwa genau so groß wie die Verschiebung bei Raumtemperatur des O(2). Wegen der geringen Zahl der diffusen Maxima, welche bei $T=1550$ K einen vom Untergrund verschiedenen Wert aufweisen, ist zu vermuten, daß die große Unsicherheit der O(2) und O(3) Verschiebungen ein mathematisches Artefakt ist. Die starke Verschiebung des Calcium läßt darauf schließen, daß die O(3) ebenfalls verschoben sind. Es läßt sich somit gesichert nur aussagen, daß bei 1550 K die Mikrodomänen ebenfalls korreliert vorliegen, und daß ihre Struktur mit der bei Raumtemperatur übereinstimmt.

Gegenüber Raumtemperatur ist die Korrelationslänge um einen Faktor von 0,5 verkürzt, die Abbildungen D-27, D-28 und D-29 zeigen Vorwärtsrechnungen mit Werten für die Korrelationslänge, die den Grenzen der Unsicherheit entsprechen. Als bester Wert ergibt sich $0,175 \pm 0,03$, dies entspricht nach Gleichung 34 einer Kohärenzlänge von 3,1 nm. Berücksichtigt man auch hier, daß die Korrelationsfunktion abgebrochen wurde, so ist dieser Wert in befriedigender Übereinstimmung mit dem beobachteten.

Als bester Wert für den Wichtungsfaktor zwischen den korreliert und den unkorreliert verteilten Mikrodomänen wurde 0,08 berechnet. Es sind also nur noch etwa 10 % der Mikrodomänen korreliert verteilt. 90 % der Mikrodomänen liegen unkorreliert im Kristall verteilt.

Abbildung 28 zeigt die Vorwärtsrechnungen für die integralen Messungen. Bei gleichen Ortsparametern ist die Anpassung an die beobachteten Daten ebenso gut wie für die rein elastischen Messungen, obwohl lediglich ein

veränderter Untergrund und ein eigener Skalenfaktor benutzt wurden. Die ursprüngliche Interpretation der gemessenen Daten wird dadurch bestätigt: Das Ordnungsproblem in calziumstabilisiertem Zirkonia ist ein überwiegend statisches Problem.

8. Diskussion der Ergebnisse im Vergleich mit der Literatur

Die Ergebnisse der Rechnungen haben gezeigt, daß die Defektstruktur von calciumstabilisiertem ZrO_2 quantitativ durch ein Modell beschrieben werden kann, welches auf der korrelierten Verteilung von Mikrodomänen beruht. Die beiden Mikrodomänentypen sind im Detail beschrieben worden.

Im Literaturüberblick waren die zwei vorherrschenden Modellbeschreibungen der Defektstruktur des calciumstabilisierten Zirkonia dargelegt worden. Morinaga, Cohen & Faber (1980) vertraten die Ansicht, es gebe nur Punktdefekte mit relaxierter Umgebung und die diffus gestreute Intensität sei durch Nahordnung zu beschreiben. Auf der anderen Seite wurde von Allpress & Rossel (1975), Hudson & Moseley (1976), Osborn et al. (1986) und Andersen et al. (1985, 1986) der Vorschlag vertreten, es gäbe Mikrodomänen einer geordneten Struktur. Allpress & Rossel (1975) und Hudson & Moseley (1976) postulierten eine Struktur analog zu der Struktur der Φ_1 -Phase, wie sie von Allpress, Rossel & Scott (1975) für calciumstabilisiertes Hafnia beschrieben worden war, während Osborn et al. (1986) und Andersen et al. (1986) eine Mikrodomäne vorschlugen, die zwei Sauerstoffleerstellen enthält und dem Typ IIc dieser Arbeit entspricht.

Die vorliegenden Rechnungen haben gezeigt, daß die scharfe Trennung der beiden Modelle nicht zutrifft, da der Defektstruktur zwei verschiedene Mikrodomänentypen zugrunde liegen. Die Mikrodomäne, die nur eine Leerstelle enthält (Typ I dieser Arbeit) entspricht einem Punktdefekt mit relaxierter Umgebung, während die Mikrodomäne vom Typ IIc bereits einer ausgedehnten Mikrodomäne im Sinne von Allpress & Rossel (1975), bzw. Andersen et al. (1986) entspricht. Im Gegensatz zu der Annahme von Morinaga, Cohen & Faber (1980) liegen allerdings weiterreichende Ordnungskräfte vor, die sich in der Korrelation der Mikrodomänen bemerkbar machen. Die Defektstruktur des calciumstabilisierten Zirkonia muß also durch ein Modell korrelierter Mikrodomänen beschrieben werden, wobei die Größe einzelner Mikrodomänen in der Größenordnung von Punktdefekten liegt.

Im Einklang damit sind Rechnungen von Butler, Catlow & Fender (1977), die zeigen, daß die Energie von Punktdefekten mit relaxierter Umgebung und von geordneten Mikrodomänen innerhalb der Rechengenauigkeit identisch

sind. Vergleicht man die Qualität der Anpassung der berechneten Intensitäten an die Meßdaten, so erkennt man, daß der Grad der Anpassung in der vorliegenden Arbeit deutlich besser ist als in den Arbeiten von Morinaga, Cohen & Faber (1980) und Andersen et al. (1986), siehe Abbildung 29.

Die Abbildungen 30 und 231 zeigen die gemessenen Intensitäten der nullten und der ersten Schicht der $[1,1,0]$ Zone mit den Positionen der Φ_1 Reflexe. Ein Teil der Φ_1 Reflexe ist bereits von Marxreiter (1988) aus Neutronenpulvermessungen an einem bei 1270 K für 400 h getemperten Kristall derselben Zusammensetzung bestimmt worden ist. In Tabelle 5 sind die Intensitäten der diffusen Streuung und die der korrespondierenden Φ_1 Reflexe verglichen. Man erkennt deutlich, daß zwischen den beiden Datensätzen keinerlei Korrelation besteht. Dieser Vergleich der gemessenen Intensitäten zeigt noch klarer als der Vergleich von Morinaga, Cohen & Faber (1980), daß die diffuse Streuung nicht von Mikrodomänen herrührt, die die Struktur der Φ_1 Phase haben. Da nach der vorläufigen Strukturbestimmung (Marxreiter (1988)) in der Φ_1 Phase die Leerstellen stets nur gepaart auftreten und außerdem Ca stets nur als übernächster Nachbar der Leerstellen vorliegt, während der überwiegende Teil der Mikrodomänen auf einzelnen Leerstellen mit direkt benachbartem Calcium beruht, können die Mikrodomänen nur bedingt als Vorläufer der Φ_1 Phase angesehen werden. Mit steigendem CaO-Gehalt muß die Zahl der gepaarten Leerstellen ansteigen, sodaß die Mikrodomänen, die auf nur einer Leerstelle aufgebaut sind, verschwinden. Um die Φ_1 Phase zu erzeugen, bedarf es allerdings auch einer Ordnung der Kationen, die in den Mikrodomänen nicht streng geordnet sind.

In der Literatur werden als Verschiebungsrichtungen der Sauerstoffionen von den verschiedenen Autoren die Richtungen $\langle 100 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$ angegeben. Die vorliegende Untersuchung hat gezeigt, daß der überwiegende Teil der Sauerstoffionen in $\langle 100 \rangle$ auf die Leerstellen zu verschoben ist, während nur ein kleinerer Teil, die das Calcium koordinierenden Sauerstoffionen in $\langle 111 \rangle$ verschoben ist.

Aus den Rechnungen geht hervor, daß die Unterschiede zwischen der Defektstruktur bei Raumtemperatur und der bei 1550 K über die Änderungen, die der Debye-Waller Faktor beschreibt, weit hinausgehen. Zwar bleiben die wesentliche Struktur der Mikrodomänen und die Korrelation erhalten, doch nimmt die Kohärenzlänge um den Faktor 0,5 ab und der Anteil der korreliert

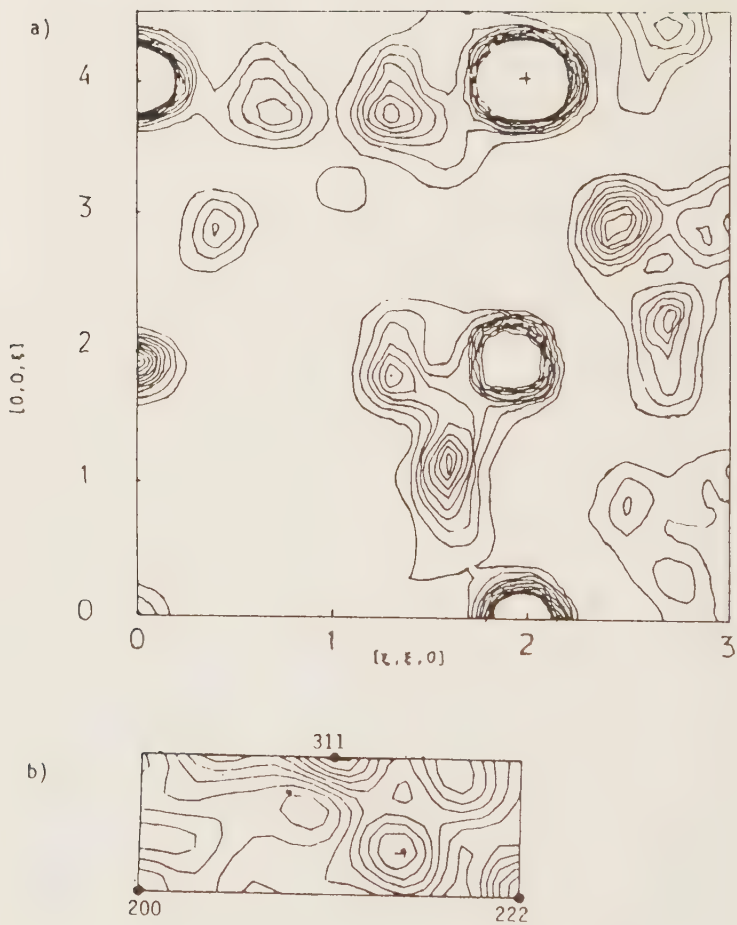


Abb 29. Berechnete Intensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
a) ZrO_2 mit 18 mol % Y_2O_3 nach Andersen et al. (1985)
b) ZrO_2 mit 15 mol % CaO nach Morinaga, Cohen & Faber (1980)

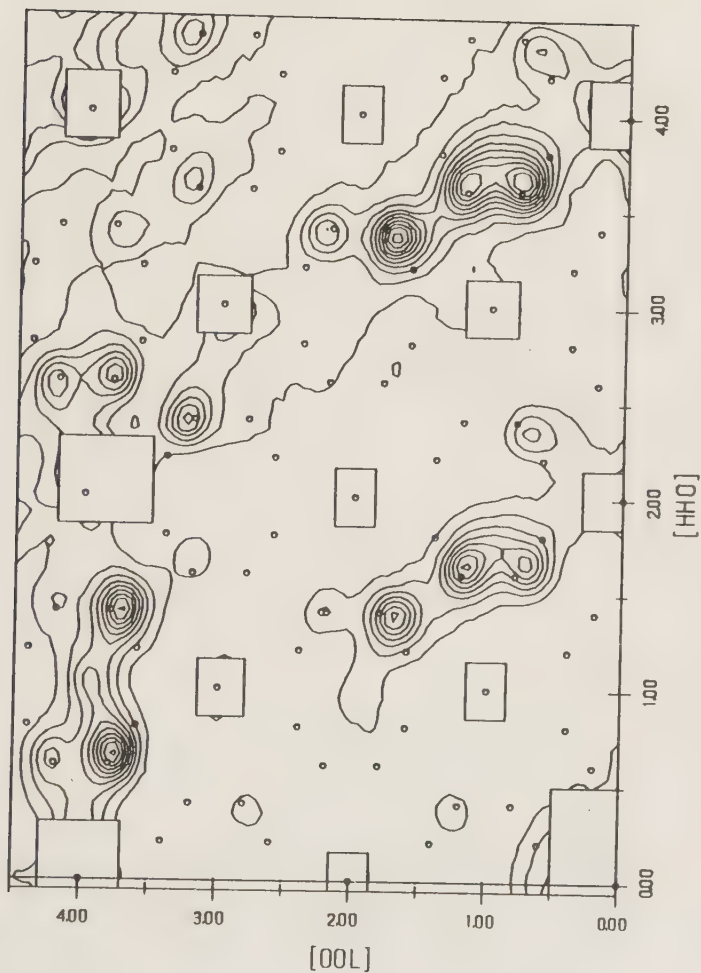


Abb. 30 Gemessene Intensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone, integrale Intensität, $T=290$ K, mit den Positionen der Reflexe der Φ_1 Phase.

Die Höhenlinien sind linear gestaffelt mit dem Abstand 50 Counts, die unterste dargestellte Höhenlinie ist bei 100 Counts. Die Braggreflexe sowie die nicht gemessenen Bereiche sind durch die weißen Rechtecke ausgespart.

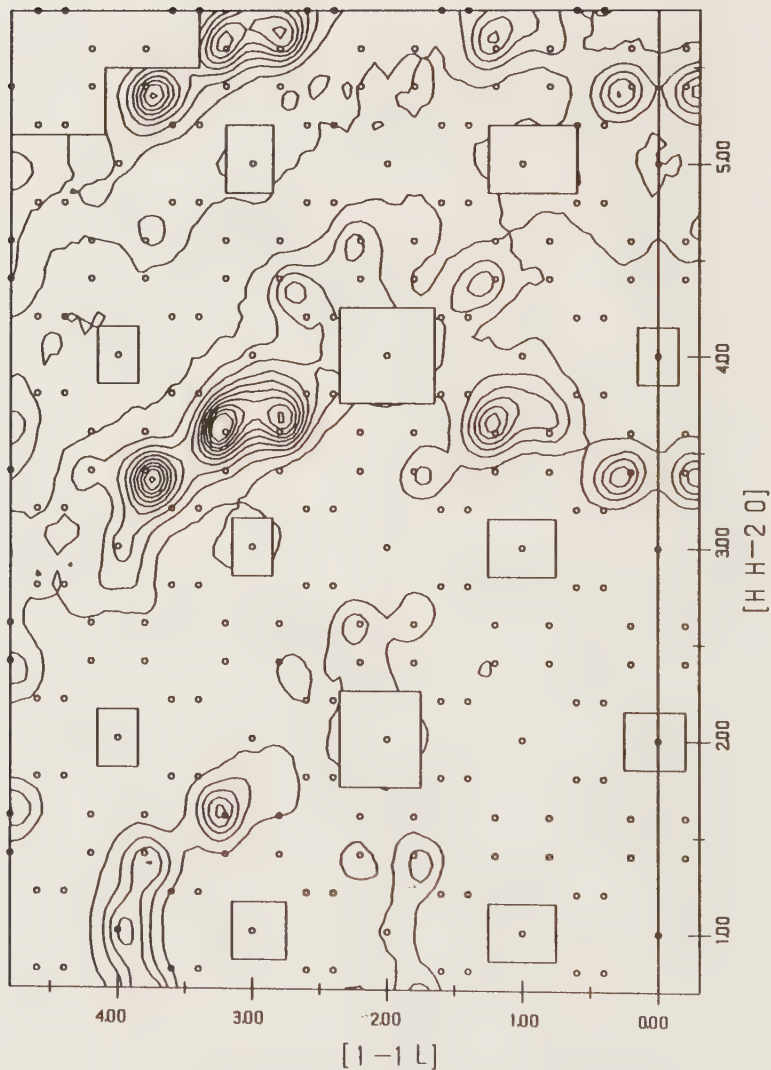


Abb. 31 Gemessene Intensität in der erste Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone, integrale Intensität, $T=290\text{ K}$ mit den Positionen der Reflexe der Φ_1 Phase.

Die Höhenlinien sind linear gestaffelt mit dem Abstand 50 Counts, die unterste dargestellte Höhenlinie ist bei 100 Counts. Die Braggreflexe sowie die nicht gemessenen Bereiche sind durch die weißen Rechtecke ausgespart.

Fluoritindizes			Φ_1 Indizes			Intensität		
						KRIST	PUL	DELTA
						korr.		
0,60	0,60	0,20	-2	0	2	92	1099	-1007
1,40	1,40	0,20	6	0	-4	82	76	6
0,80	0,80	0,40	4	0	-2	82	208	-126
1,20	1,20	0,40	-4	0	4	55	1270	-1215
0,20	0,20	0,60	2	0	0	167	251	-84
1,80	1,80	0,60	-6	0	6	237	1591	-1354
0,40	0,40	0,80	0	0	2	91	250	-159
1,60	1,60	0,80	8	0	-4	393	3279	-2886
0,40	0,40	1,20	4	0	0	149	3456	-3307
1,60	1,60	1,20	-4	0	6	535	535	0
0,20	0,20	1,40	2	0	2	79	1546	-1467
1,80	1,80	1,40	10	0	-4	101	70	31
0,80	0,80	1,60	0	0	4	75	249	-174
1,20	1,20	1,60	8	0	-2	124	345	-221
0,60	0,60	1,80	6	0	0	114	2723	-2609
1,40	1,40	1,80	-2	0	6	422	20	402
0,60	0,60	2,20	2	0	4	74	102	-28
0,40	0,40	2,80	4	0	4	137	1	136
1,40	-0,60	0,20	2	-4	-1	87	1177	-1090
1,60	-0,40	0,20	-2	4	2	80	226	-146
2,40	0,40	0,20	6	-4	-4	274	566	-292
2,60	0,60	0,20	-6	4	5	80	140	-60
1,20	-0,80	0,40	0	4	1	86	78	8
1,80	-0,20	0,40	4	-4	-2	67	8	59
2,20	0,20	0,40	-4	4	4	106	25	81
1,80	-0,20	0,60	-2	4	3	58	0	58
2,20	0,20	0,60	-6	4	3	57	121	-64
1,40	-0,60	0,80	0	4	2	56	8	48
1,60	-0,40	0,80	4	-4	-1	104	9	95
2,40	0,40	0,80	-4	4	5	56	53	3
2,60	0,60	0,80	8	-4	-4	199	51	148
1,60	-0,40	1,20	0	4	3	100	541	-441
2,40	0,40	1,20	8	-4	-3	112	167	-55
1,20	-0,80	1,40	2	4	2	36	1843	-1807
1,80	-0,20	1,40	6	-4	-1	44	18	26
2,20	0,20	1,40	-2	4	5	49	913	-864
1,80	-0,20	1,60	0	4	4	68	307	-239
2,20	0,20	1,60	8	-4	-2	47	31	16
1,40	0,60	1,80	2	4	3	217	1138	-921

Tabelle 5. Intensitäten der diffusen Maxima und Intensitäten der Reflexe der Φ_1 Phase

In der Tabelle sind in der Spalte KRIST die gemessenen Intensitäten aufgelistet, in der Spalte PUL korr die Intensitäten der Φ_1 Phase, die so skaliert wurden, daß der (-4 0 6) Reflexe der Φ_1 Phase die gleiche Intensität aufweist, wie an der Stelle (1,6 1,6 1,2) gemessen wurde. Die Spalte DELTA listet die Abweichungen. Es ist zu erkennen, daß zwischen den beiden Datensätzen keine Korrelation besteht.

verteilten Mikrodomänen sinkt auf etwa 10 % Punkte, während die übrigen Mikrodomänen unkorreliert in der Matrix des ungeordneten Zirkonia verteilt sind.

Damit erweist sich die implizite Annahme früherer Arbeiten, daß ein schnelles Abkühlen der Kristalle die Defektstruktur nicht beeinflußt, als ungenügend. Trotz schneller Abkühlrate bildet sich in den Versuchen in dieser Arbeit wieder die Defektstruktur, so wie sie vor dem ersten Aufheizen der Kristalle vorlag, wie sich aus dem Vergleich der Abbildungen 5 und 11 ergibt.

Es ist seit langem bekannt, daß die Ionenleitfähigkeit von CSZ ein Maximum bei etwa 12 mol % CaO hat (Nakamura & Wagner (1980)). Der Anstieg der Leitfähigkeit bei Zunahme des Dotierungsgrades von null auf 12 mol % CaO läßt sich aus dem Anstieg der Leerstellenkonzentration auf dem Sauerstoffuntergitter und dem damit verbundenen Anstieg der Ladungsträger verstehen. Der Abfall der Leitfähigkeit mit weiterem Anstieg der Dotierung wird in der Literatur auf die Bildung von Calcium-Leerstellen Paaren zurückgeführt, welche die Sauerstoffleerstellen fester binden und somit die Beweglichkeit der Ladungsträger reduzieren (Nakamura & Wagner (1980), Poulsen (1981) und Catlow (1984)). Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen die Anwesenheit von Calcium-Leerstellen Paaren und darüber hinaus die von Mikrodomänen, in denen zwei Leerstellen an Calcium gebunden sind. Die auch bei hohen Temperaturen vorliegende Korrelation der Mikrodomänen deutet auf eine doppelte Einschränkung der Beweglichkeit hin, durch die interne Stabilität der Mikrodomänen und durch die relativ festen Nachbarschaftsbeziehungen zwischen den Mikrodomänen.

Anhang A) Berechnung der Teilsummen zwei und drei aus Gleichung 5

In Kapitel 3 Gleichung 5 mitteln sich die Teilsummen zwei und drei zu null. Eine exakte Ableitung dieser Teilsummen soll nun folgen. Die beiden Teilsummen lauten:

$$I_5(\mathbf{h}) = \sum_K \sum_L \sum_I \sum_J \bar{f}_K f_{JL}^* \exp(-2\pi i \mathbf{h}(\mathbf{r}_{IK} - \mathbf{r}_{JL})) D_{IK} D_{JL} + \sum_K \sum_L \sum_I \sum_J f_{IK} \bar{f}_L^* \exp(-2\pi i \mathbf{h}(\mathbf{r}_{IK} - \mathbf{r}_{JL})) D_{IK} D_{JL} + \text{Gl (A1)}$$

An dieser Stelle kann der Ortsvektor $\mathbf{r}_{IK}$ ersetzt werden durch eine Summe aus dem Ortsvektor der idealen Lage und einem Ortsvektor der Abweichung von dieser idealen Lage:

$$\mathbf{r}_{IK} := \mathbf{R}_{IK} + \Delta \mathbf{r}_{IK} \quad \text{Gl (A2)}$$

Wird dieser Ausdruck in Gleichung A1 eingesetzt und der Exponentialausdruck aufgespalten erhält man:

$$I_5(\mathbf{h}) = \sum_K \sum_L \sum_I \sum_J \bar{f}_K f_{JL}^* \exp(-2\pi i \mathbf{h}(\mathbf{R}_{IK} - \mathbf{R}_{JL})) \exp(-2\pi i \mathbf{h}(\Delta \mathbf{r}_{IK} - \Delta \mathbf{r}_{JL})) D_{IK} D_{JL} + \sum_K \sum_L \sum_I \sum_J f_{IK} \bar{f}_L^* \exp(-2\pi i \mathbf{h}(\mathbf{R}_{IK} - \mathbf{R}_{JL})) \exp(+2\pi i \mathbf{h}(\Delta \mathbf{r}_{IK} - \Delta \mathbf{r}_{JL})) D_{IK} D_{JL} \quad \text{Gl (A3)}$$

Beide Summen können sortiert werden in Gruppen von Atomen, für die der Exponentialausdruck der idealen Lagen bis auf ein ganzzahliges Vielfaches von 2π gleich ist. Die Summe über diese Arten von Exponentialausdrücken kann vor beide Teilsummen von Gleichung A3 gezogen werden. Jeder Summand dieser äußeren Summe verhält sich gleich, was die inneren Summen betrifft. Es genügt also zu zeigen, welches Ergebnis einer dieser Summanden

ergibt. Um die Schreibweise übersichtlicher zu gestalten sei also die äußere Summe weggelassen:

$$I'_s(\mathbf{h}) = \sum_K \sum_L \sum_I \sum_J \bar{f}_K f_{JL}^* \exp(-2\pi i \mathbf{h}(\Delta \mathbf{r}_{IK} - \Delta \mathbf{r}_{JL})) D_{IK} D_{JL} \\ + \sum_K \sum_L \sum_I \sum_J f_{IK} \bar{f}_L^* \exp(+2\pi i \mathbf{h}(\Delta \mathbf{r}_{IK} - \Delta \mathbf{r}_{JL})) D_{IK} D_{JL} \quad \text{GL (A4)}$$

Die Summen können weiter sortiert werden in die Gruppe der Atompaare, von denen beide außerhalb irgendeiner Domäne liegen und die Gruppe der Atompaare, von denen mindestens ein Atom innerhalb einer Domäne liegt. In der ersten Gruppe besetzen alle Atome ideale Lagen des Gitters, so daß der Exponentialausdruck gleich eins ist. Aufgrund der Definition ist:

$$\sum_K \sum_J \mathbf{f}(\mathbf{R}_{IK}) = (-m_{BK} m_{AK}) (f_{AK} - f_{BK}) = 0 \quad \text{GL (A5)}$$

Damit mitteln sich die Streubeiträge der ersten Gruppe exakt zu null. Sei nun definiert:

$$\epsilon_{IJKL} = 2\pi \mathbf{h}(\Delta \mathbf{r}_{IK} - \Delta \mathbf{r}_{JL}) \quad \text{GL (A6)}$$

Da die Verschiebungen von den idealen Lagen klein sind, kann der Exponentialausdruck durch eine Reihenentwicklung angenähert werden:

$$I'_s(\mathbf{h}) = \sum_K \sum_L \sum_I \sum_J (\bar{f}_K f_{JL}^* + f_{IK} \bar{f}_L^*) (1 - i(\epsilon_{IJKL} - \epsilon_{JILK}) - \\ \frac{1}{2}(\epsilon_{IJKL}^2 - \epsilon_{JILK}^2)) \quad \text{GL (A7)}$$

Der Term nullter Ordnung mittelt sich wieder exakt zu null. Da $\epsilon_{IJKL} = -\epsilon_{JILK}$, mitteln sich die linearen Glieder bei Vernachlässigung anomaler Dispersion paarweise auf. Von den verbleibenden quadratischen Termen lassen sich weiter die Terme absondern, von denen genau ein Atom innerhalb einer Domäne ist. Die Atome außerhalb der Domänen können dann sortiert werden in Gruppen, so daß ϵ konstant ist. Damit läßt sich die Mittelung nach Gleichung A5 durchführen. Als relevante Teile verbleiben dann nur die quadratischen Terme für die Atompaare, bei denen beide Atome innerhalb einer Domäne liegen. Bei diesen Atompaaren sind ϵ und f_K korreliert. Eine Mittelung

auf exakt null ist daher nicht zu erwarten. Da ϵ sehr klein ist können aber die quadratischen Terme in ϵ hier vernachlässigt werden.

Somit ist gezeigt, daß der Streuanteil der Teilsummen zwei und drei vernachlässigbar klein ist.

Anhang B) Berechnung der Teilsummen zwei und drei aus Gleichung 6

In Kapitel 3 Gleichung 6 mitteln sich die Teilsummen zwei und drei zu null. Eine exakte Ableitung dieser Teilsummen soll nun folgen. Die beiden Teilsummen lauten:

$$I_6(\mathbf{h}) = \sum_K \sum_L \sum_o \sum_n f_{oK} f_{nL}^* \exp(-2\pi i \mathbf{h}(\mathbf{r}_{oK} - \mathbf{r}_{nL})) D_{oK} D_{nL} + \\ \sum_K \sum_L \sum_m \sum_p f_{mK} f_{pL}^* \exp(-2\pi i \mathbf{h}(\mathbf{r}_{mK} - \mathbf{r}_{pL})) D_{mK} D_{pL} \quad \text{Gl (B1)}$$

An dieser Stelle kann der Ortsvektor $\mathbf{r}_{oK}$ ersetzt werden durch eine Summe aus dem Ortsvektor der idealen Lage und einem Ortsvektor der Abweichung von dieser idealen Lage:

$$\mathbf{r}_{oK} = \mathbf{R}_{oK} + \Delta\mathbf{r}_{oK} \quad \text{Gl (B2)}$$

Für die Atome m, n , die nicht in einer Domäne liegen, ist die Abweichung von der idealen Lage gleich null. Wird dieser Ausdruck in Gleichung B1 eingesetzt und der Exponentialausdruck aufgespalten erhält man:

$$I_6(\mathbf{h}) = \sum_K \sum_L \sum_o \sum_n f_{oK} f_{nL}^* \exp(-2\pi i \mathbf{h}(\mathbf{R}_{oK} - \mathbf{R}_{nL})) \\ \exp(-2\pi i \mathbf{h}(\Delta\mathbf{r}_{oK})) D_{oK} D_{nL} + \\ \sum_K \sum_L \sum_m \sum_p f_{mK} f_{pL}^* \exp(-2\pi i \mathbf{h}(\mathbf{R}_{mK} - \mathbf{R}_{pL})) \\ \exp(+2\pi i \mathbf{h}(\Delta\mathbf{r}_{pL})) D_{pK} D_{mL} \quad \text{Gl (B3)}$$

Beide Summen können sortiert werden in Gruppen von Atomen, für die der Exponentialausdruck der idealen Lagen bis auf ein ganzzahliges Vielfaches von 2π gleich ist. Die Summe über diese Arten von Exponentialausdrücken kann vor beide Teilsummen von Gleichung B3 gezogen werden. Jeder Summand dieser äußeren Summe verhält sich gleich, was die inneren Summen betrifft. Es genügt also zu zeigen, welches Ergebnis einer dieser Summanden

ergibt. Um die Schreibweise übersichtlicher zu gestalten sei also die äußere Summe weggelassen:

$$I'_6(\mathbf{h}) = \sum_K \sum_L \sum_o \sum_n f_{oK} f_{nL}^* \exp(-2\pi i \mathbf{h}(\Delta \mathbf{r}_{oK})) D_{oK} D_{nL} + \\ \sum_K \sum_L \sum_m \sum_p f_{mK} f_{pL}^* \exp(+2\pi i \mathbf{h}(-\Delta \mathbf{r}_{pL})) D_{mK} D_{pL}. \quad \text{Gl (B3)}$$

Werden die Summen jetzt wieder getrennt geschrieben, erhält man:

$$I'_6(\mathbf{h}) = \sum_K \sum_o f_{oK} \exp(-2\pi i \mathbf{h} \Delta \mathbf{r}_{oK}) D_{oK} \sum_L \sum_n f_{nL}^* D_{nL} + \\ \sum_K \sum_m f_{mK} D_{mK} \sum_K \sum_p f_{pL}^* \exp(+2\pi i \mathbf{h}(-\Delta \mathbf{r}_{pL})) D_{pL} \\ \text{Gl (B3)}$$

Aufgrund der Definition von f , siehe Gleichung A4, ergeben die Summen über L, n und K, m , welche die Atome außerhalb der Mikrodomänen beschreiben exakt null und somit ist die gesamte Gleichung B5 gleich null.

Anhang C. Struktur des Programms DOMFIT

Das Programm DOMFIT wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt. Es erlaubt die Berechnung der diffusen Streuintensität eines Kristalls, in dem Mikrodomänen korreliert in einer ungeordneten Matrix verteilt sind entsprechend der Gleichung 27. Die Diagramme stellen die Struktur des Programms dar.

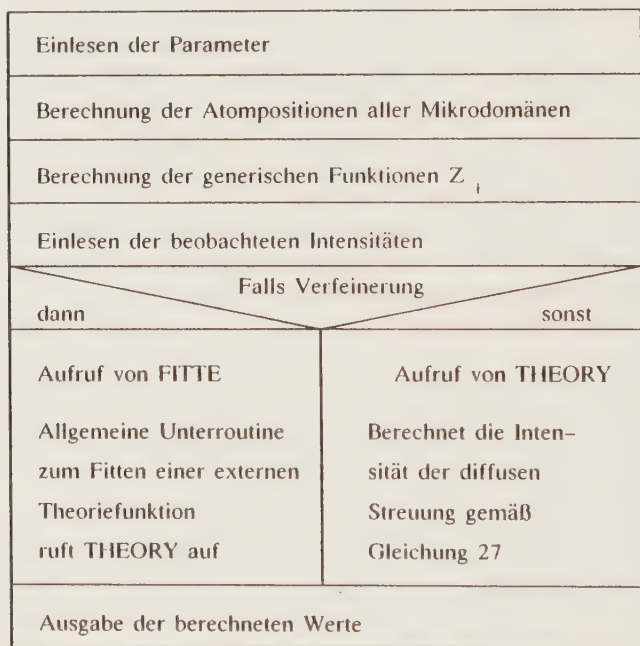


Abb. C-1 Struktogramm des Programms DOMFIT

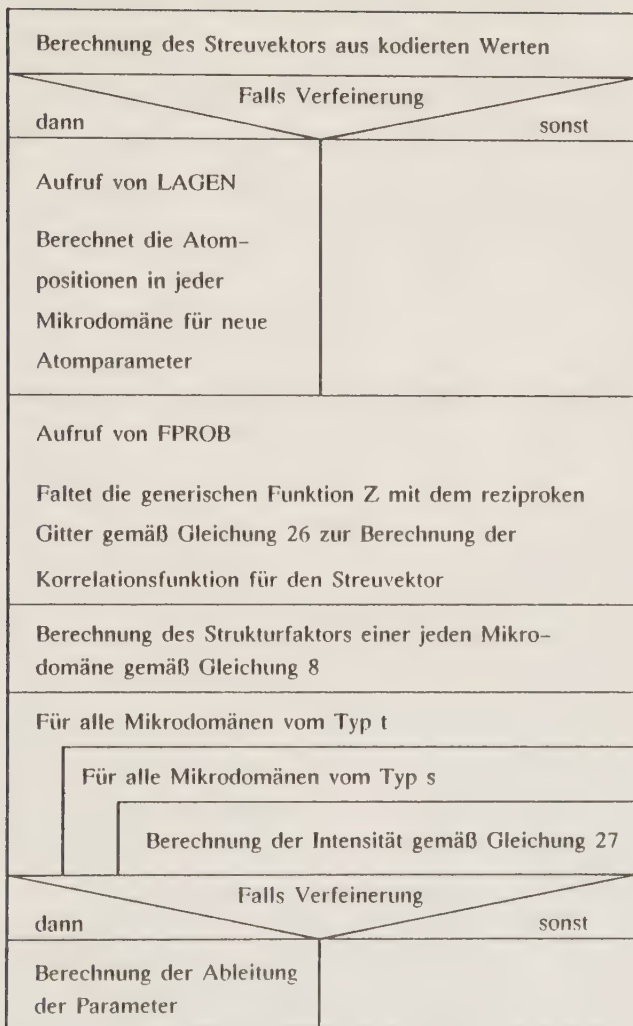


Abb. C-2 Struktogramm der Subroutine THEORY

Anhang D. Ergebnisse der Modellrechnungen

Im folgenden sind die Ergebnisse aller Modellrechnungen zusammengefaßt. In Tabelle D-1 sind die gewichteten R-Werte der Peakintensitäten für alle Verfeinerungen dargestellt.

Modell	Gewichteter R-Wert in %
Ia	49,6
Ib	48,4
Ic	48,4
IIa	60,0
IIb	51,7
IIc	49,3
IId	53,3
IIIa	39,2
IIIb	27,0
IIIb2	33,9
IIIb3	31,4
IIIfc	56,2
IIId	36,2
IVa	35,2
IVb	42,6
Va	25,0
Vb	32,7
VIa	33,0
VIb	36,6

Tabelle D-1. Gewichtete R-Werte der Peakintensitäten

In Tabelle D-2 sind die Parameter für alle Modelle beschrieben. Für alle Parameter sind die Verschiebungen von der idealen Lage in relativen Anteilen der Gitterkonstanten angegeben. Parameter, die zu Werten kleiner als eine

Standardabweichung verfeinerten, wurden auf null gesetzt und sind in der Tabelle mit *fix* bezeichnet.

	Parameter	Wert		Parameter	Wert
Modell Ia	O(1)	0,059	Modell Ib	O(1)	0,059
	O(2)	0,003		O(2)	– 0,003
	O(3)	0,033		O(3)	0,033
	Zr	0,002		Zr	0,003
	Ca	0,040		Ca	0,039
Modell Ic	O(1)	0,059			
	O(2)	– 0,003			
	O(3)	0,033			
	Zr	0,003			
	Ca	0,039			
Modell IIa	O	0,039	Modell IIb	O	0,017
	Metall	0,020		Metall	0,022
Modell IIc	O	0,061	Modell IId	O	0,009
	Metall	0,026		Metall	0,012
Modell IIIa	O(1)	0,043	Modell IIIb	O(1)	– 0,011
	O(2)	0,082		O(2)	0,032
	O(3)	0,009		O(3)	0,014
	Zr	0,030		Zr	0,015
	Ca	0,029		Ca	0,034
	O	0,010		O	0,079
	Metall	0,014		Metall	0,014
Modell IIIb2	O(1)	0,006	Modell IIIb3	O(1)	0,046
	O(2)	0,030		O(2)	0,039
	O(3)	0,014		O(3)	0,003
	Zr	0,016		Zr	0,029
	Ca	– 0,034		Ca	0,035
	O	0,008		O	0,032
	Metall	0,018		Metall	0,015

	Parameter	Wert		Parameter	Wert
Modell IIIc	O(1)	0,011	Modell IIId	O(1)	0,064
	O(2)	0,018		O(2)	0,057
	O(3)	0,016		O(3)	0,010
	Zr	0,009		Zr	0,032
	Ca	− 0,004		Ca	fix
	O	0,062		O	0,017
	Metall	0,045		Metall	0,006
Modell IVa	O(1)	− 0,002	Modell IVb	O(1)	0,063
	O(2)	0,075		O(2)	0,057
	O(3)	0,008		O(3)	0,009
	Zr	0,024		Zr	0,033
	Ca	0,030		Ca	fix
	O	0,010		O	0,018
	Metall	0,022		Metall	fix
Modell Va	O(1)	− 0,012	Modell Vb	O(1)	− 0,017
	O(2)	0,040		O(2)	0,061
	O(3)	0,013		O(3)	0,008
	Zr	0,012		Zr	0,028
	Ca	0,035		Ca	0,024
	O	0,078		O	0,025
	Metall	0,021		Metall	0,013
Modell VIa	O(1)	0,013	Modell VIb	O(1)	0,013
	O(2)	= O(1)		O(2)	= O(1)
	O(3)	− 0,00002		O(3)	0,005
	Zr	0,012		Zr	0,013
	Ca	0,010		Ca	0,010
	O	0,071		O	0,089
	Metall	0,045		Metall	0,035

Tabelle D-2. Liste der verfeinerten Ortsparameter für die verschiedenen Modelle.

Die folgenden Abbildungen zeigen die Vorwärtsrechnungen für die verschiedenen Modelle. Es sind jeweils in den Abbildungen a) und c) die berechneten Intensitäten und in b) und d) die Differenzintensitäten für die nullte und die erste Schicht der [1,-1,0] Zone dargestellt. Die Darstellungen

der Differenzintensität zeigen $I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$, die negativen Differenzintensitäten sind gestrichelt gezeichnet. In allen Abbildungen sind die Braggreflexe und die nicht gemessenen Bereiche durch weiße Rechtecke ausgespart. Die Höhenlinien sind linear gestaffelt. Zur Darstellung der Vorwärtsrechnungen sind die Höhenlinien im Abstand von 50 Counts gezeichnet, die unterste Höhenlinie ist bei 100 Counts. Für die Differenzintensitäten sind die Höhenlinien ebenfalls im Abstand von 50 Counts dargestellt, die unterste Höhenlinie ist bei 50 bzw. -50 Counts. Für die Darstellung der Vorwärtsrechnungen der elastischen Messung bei 1550 K sind die Höhenlinien im Abstand von 10 Counts gezeichnet. Die unterste Höhenlinie ist bei 20 Counts bzw. 10 und -10 Counts für die Differenzintensitäten.

Modell 1a

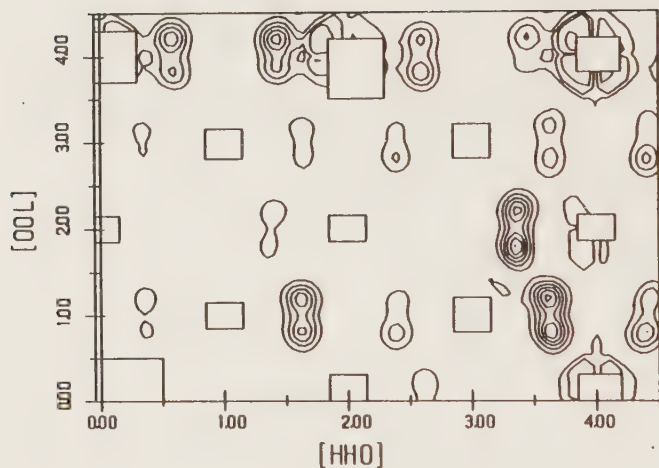


Abb. D-1a Berechnete Intensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

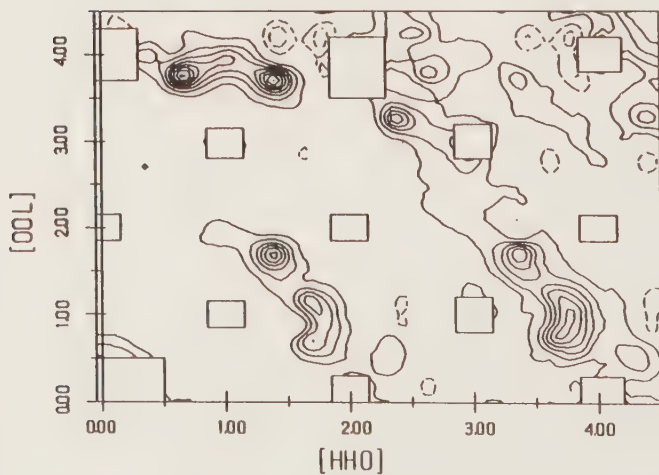


Abb. D-1b Differenzintensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

Modell 1a

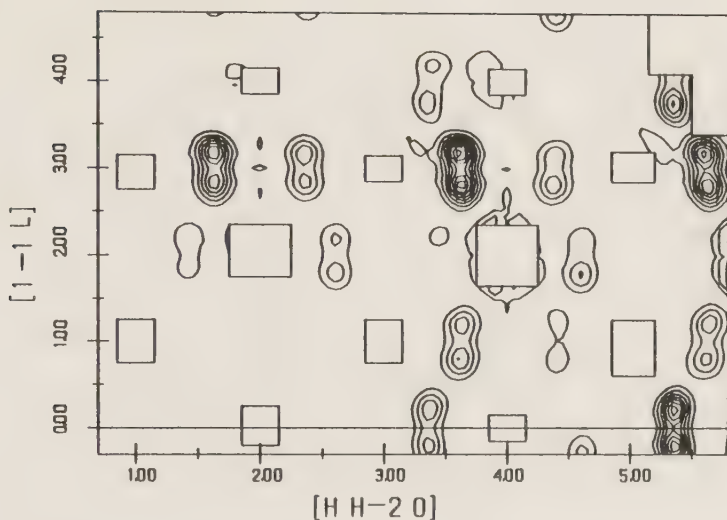


Abb. D-1c Berechnete Intensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290\text{ K}$

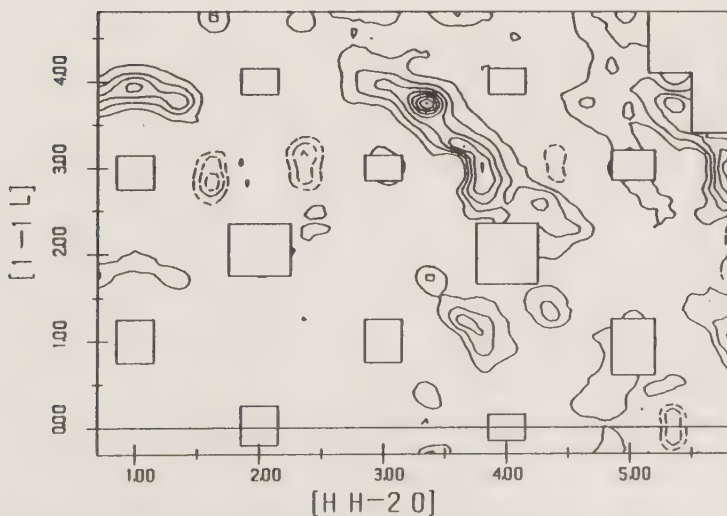


Abb. D-1d Differenzintensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290\text{ K}$

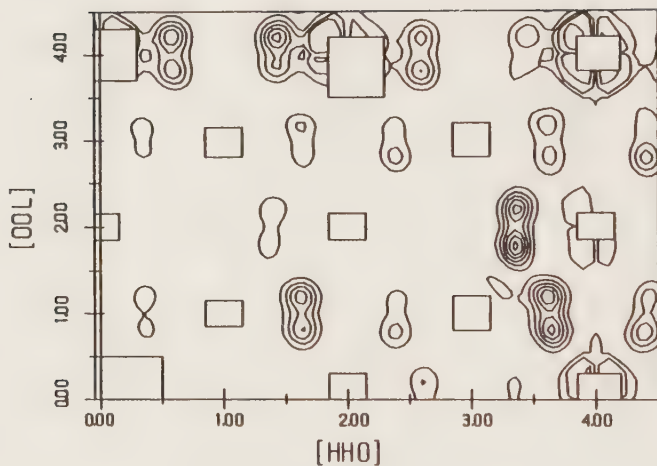


Abb. D-2a Berechnete Intensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

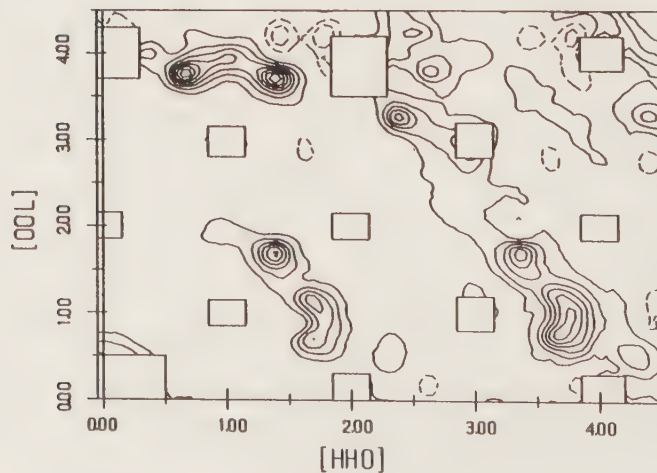


Abb. D-2b Differenzintensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

Modell Ib

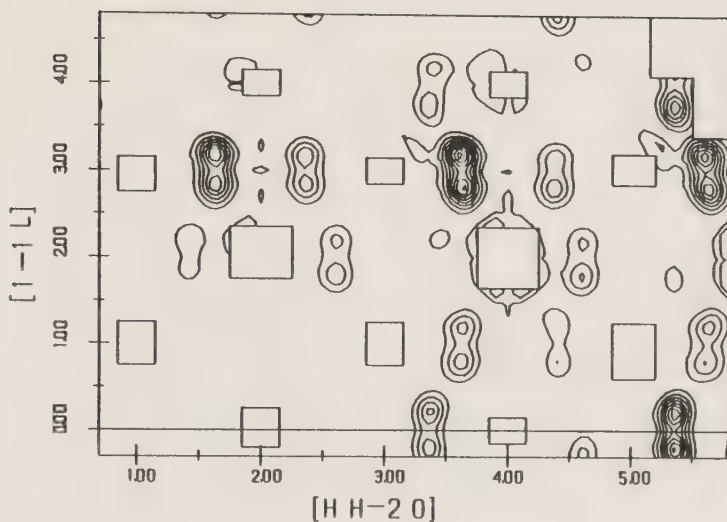


Abb. D-2c Berechnete Intensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone integrale Intensität, $T=290$ K

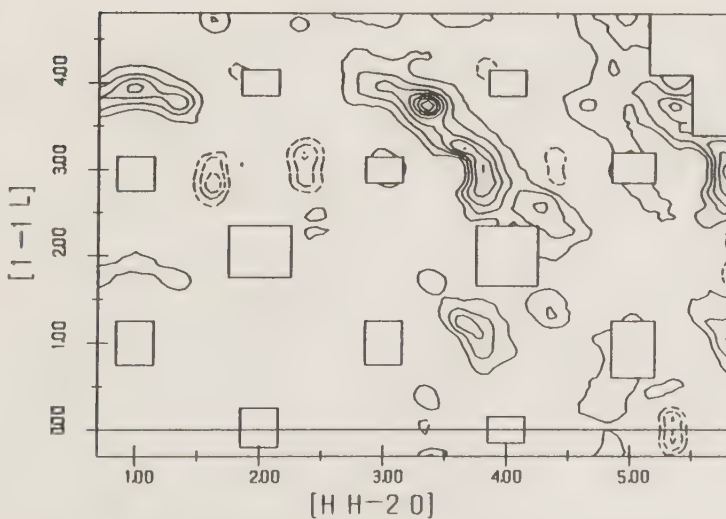


Abb. D-2d Differenzintensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone integrale Intensität, $T=290$ K

Modell 1c

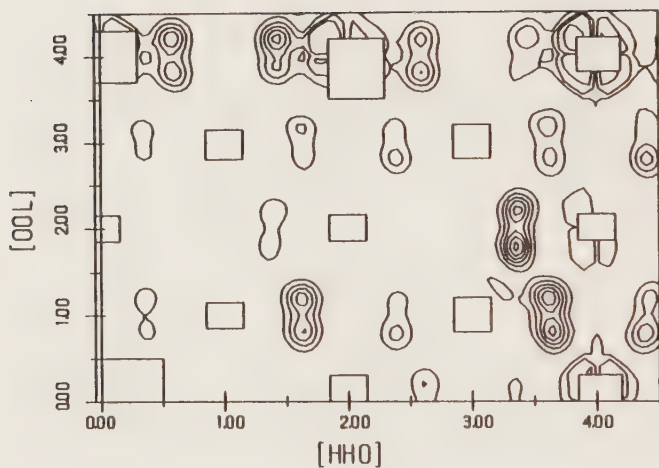


Abb. D-3a Berechnete Intensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

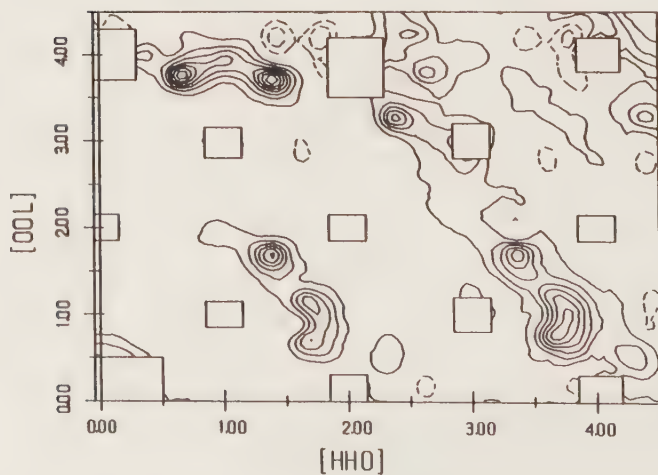


Abb. D-3b Differenzintensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

Modell 1c

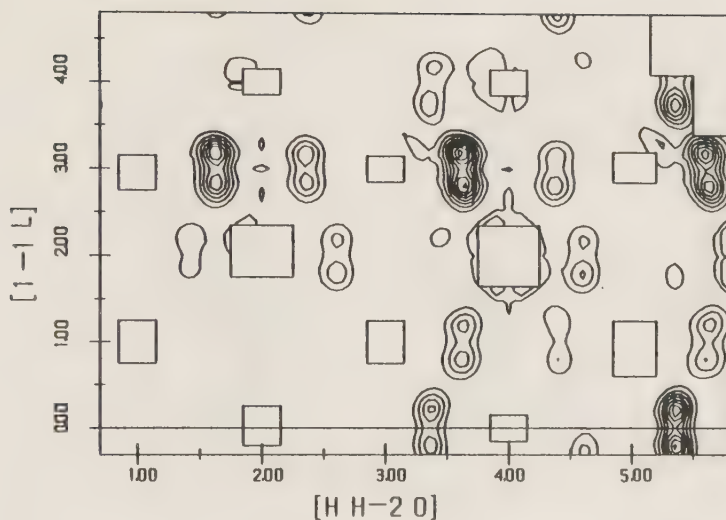


Abb. D-3c Berechnete Intensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290\text{ K}$

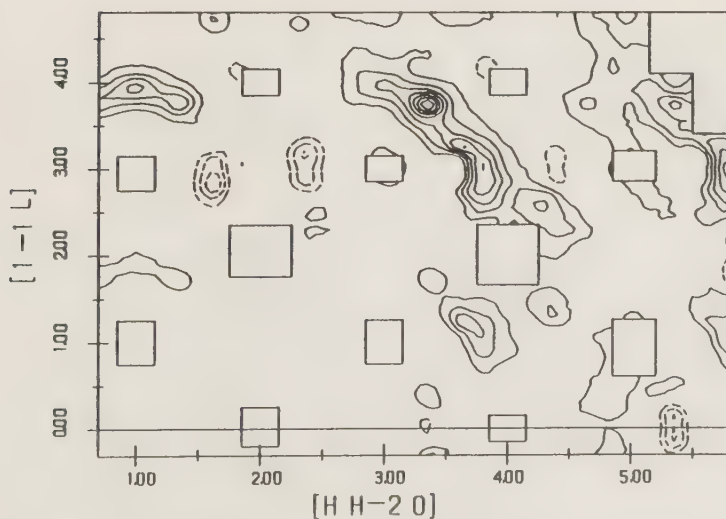


Abb. D-3d Differenzintensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290\text{ K}$

Modell IIa

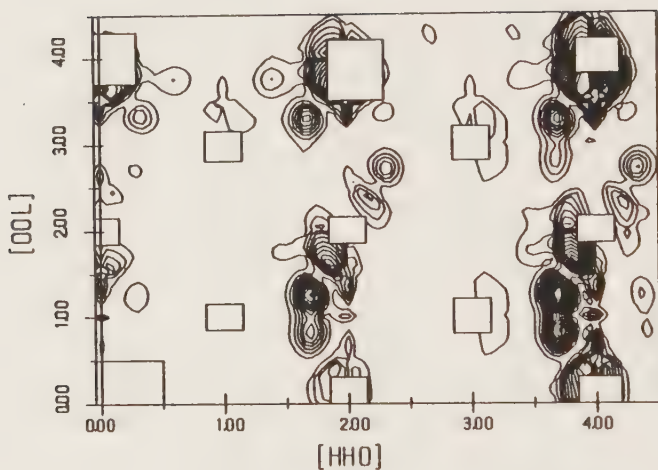


Abb. D-4a Berechnete Intensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

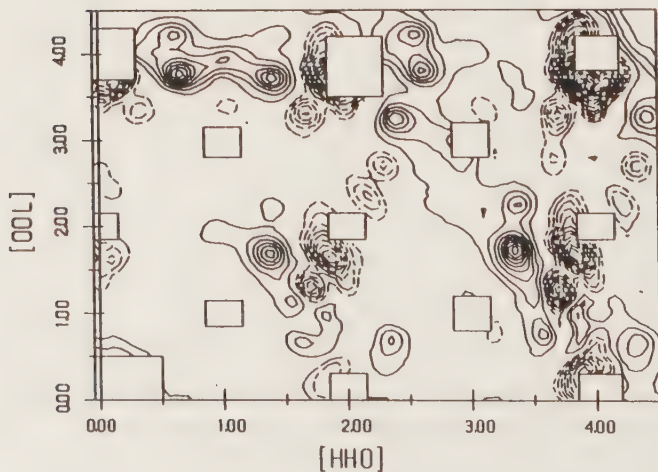


Abb. D-4b Differenzintensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

Modell IIa

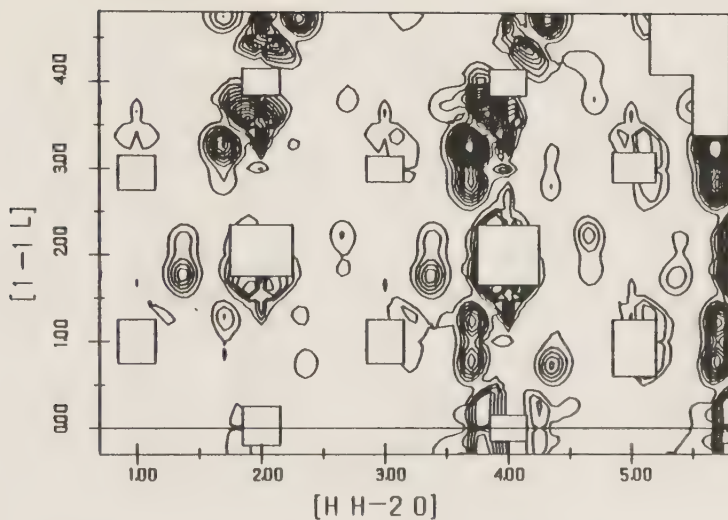


Abb. D-4c Berechnete Intensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

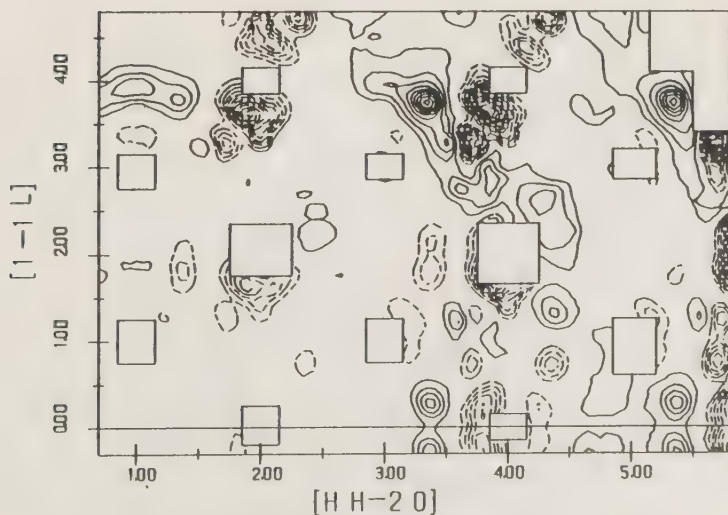


Abb. D-4d Differenzintensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K



Abb. D-5a Berechnete Intensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

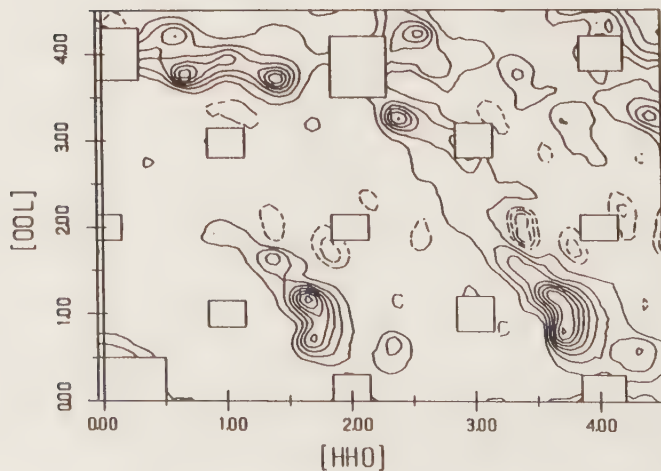


Abb. D-5b Differenzintensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

Modell IIb

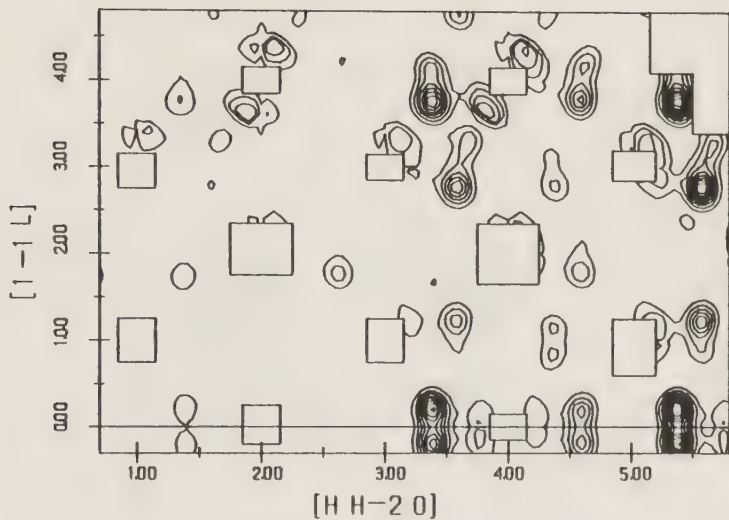


Abb. D-5c Berechnete Intensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

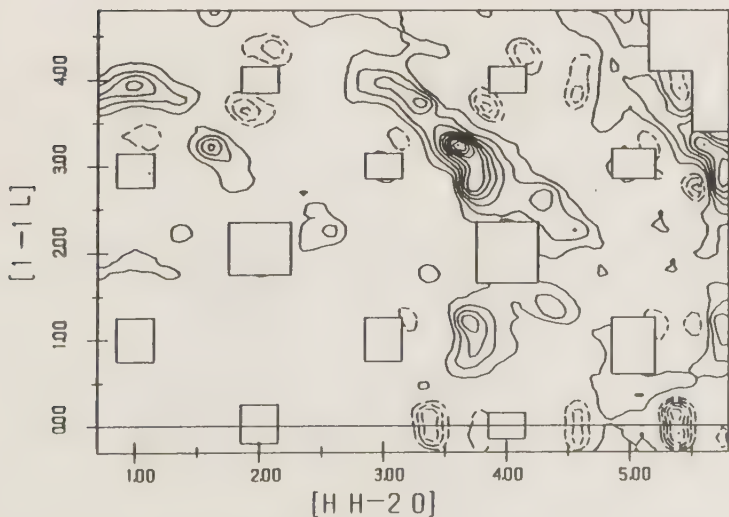


Abb. D-5d Differenzintensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

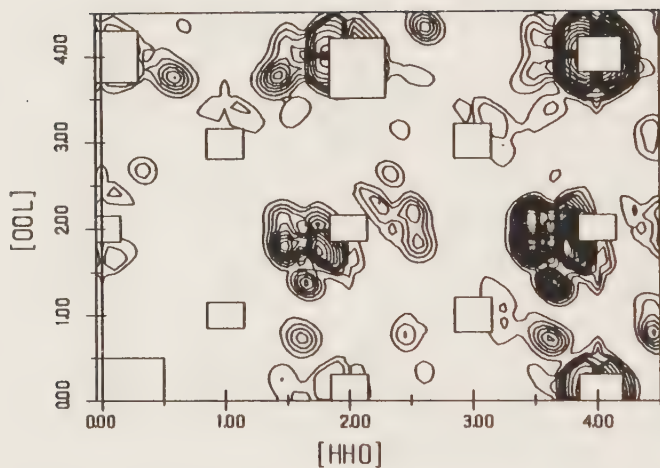


Abb. D-6a Berechnete Intensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

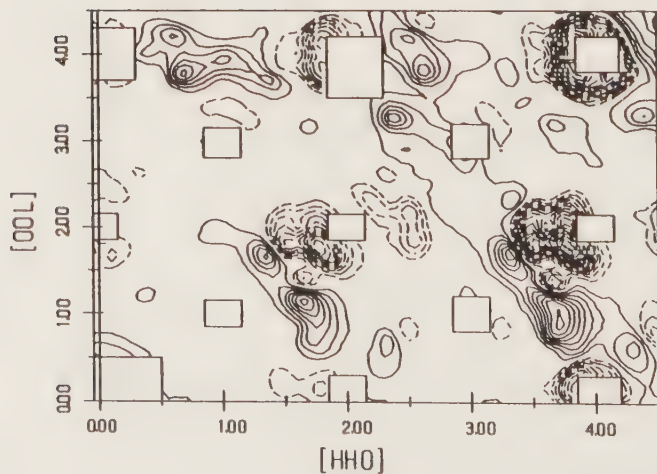


Abb. D-6b Differenzintensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

Modell IIc

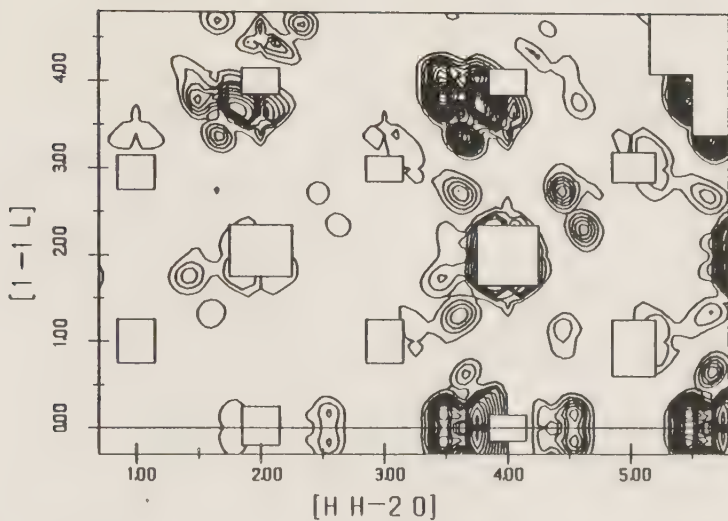


Abb. D-6c Berechnete Intensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290\text{ K}$

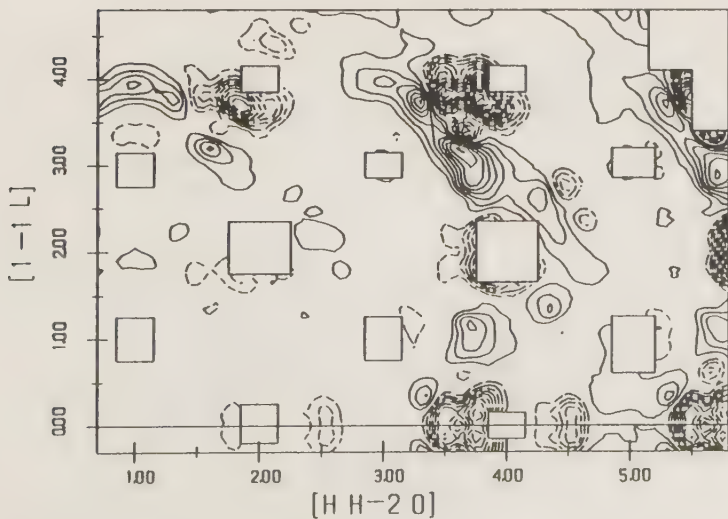


Abb. D-6d Differenzintensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290\text{ K}$

Modell IId

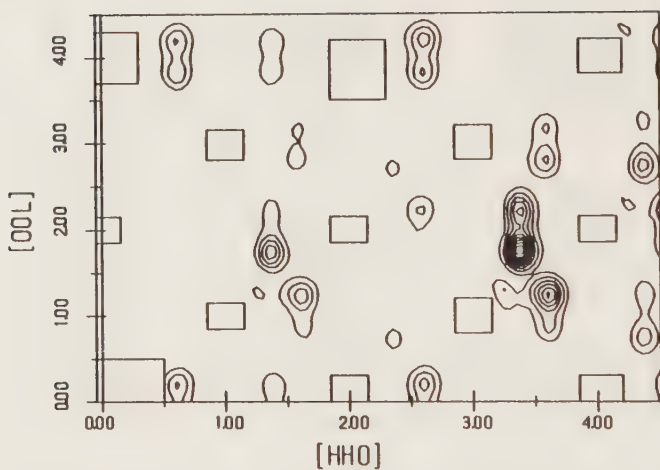


Abb. D-7a Berechnete Intensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

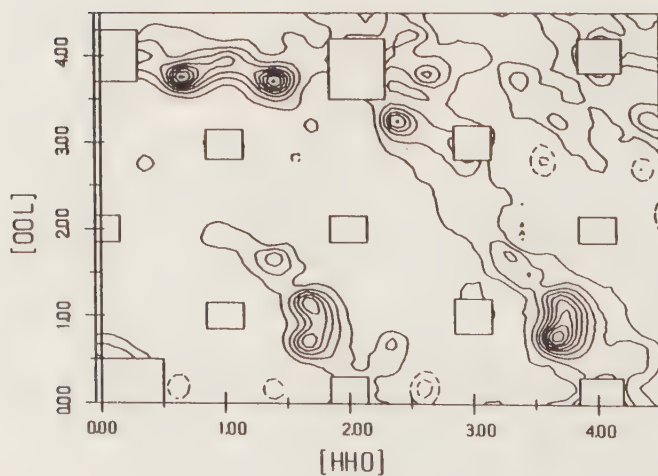


Abb. D-7b Differenzintensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

Modell IIId

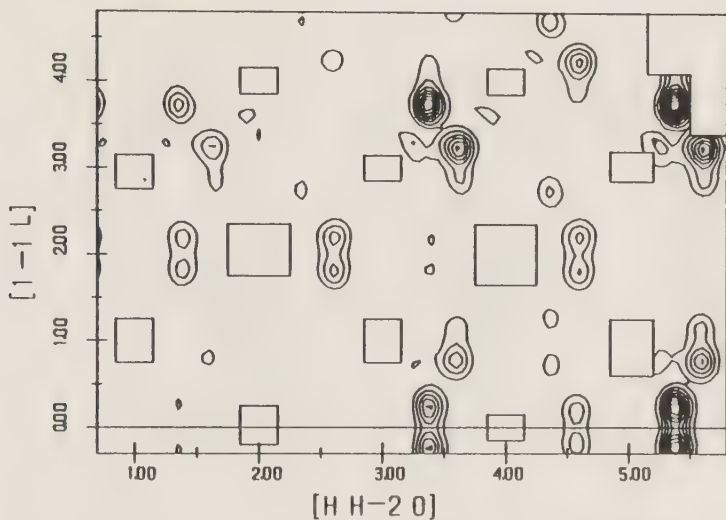


Abb. D-7c Berechnete Intensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290\text{ K}$

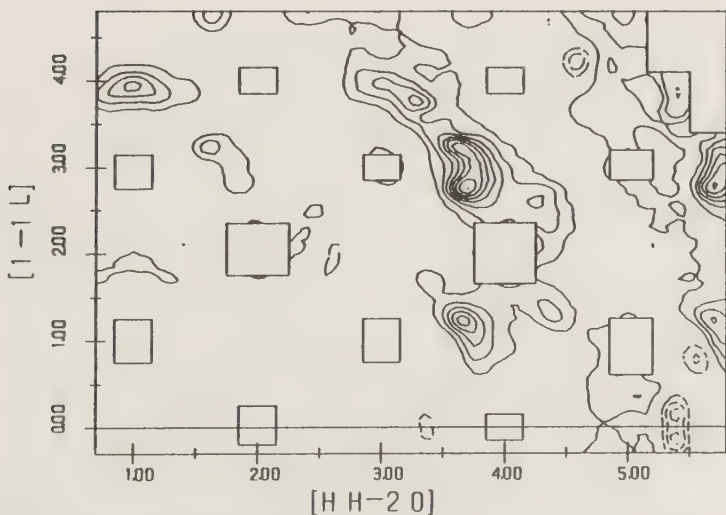


Abb. D-7d Differenzintensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290\text{ K}$

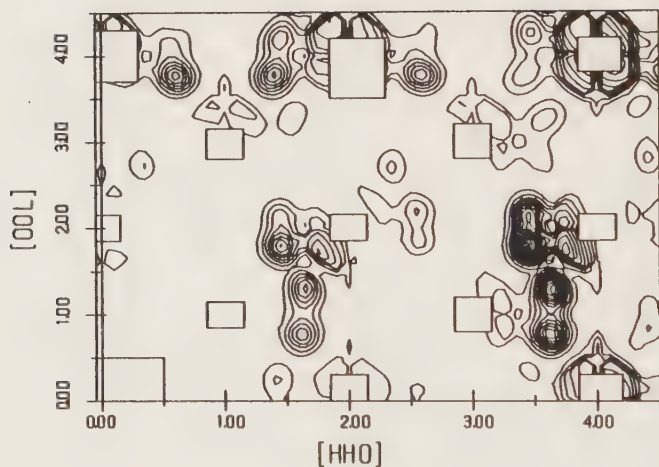


Abb. D-8a Berechnete Intensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

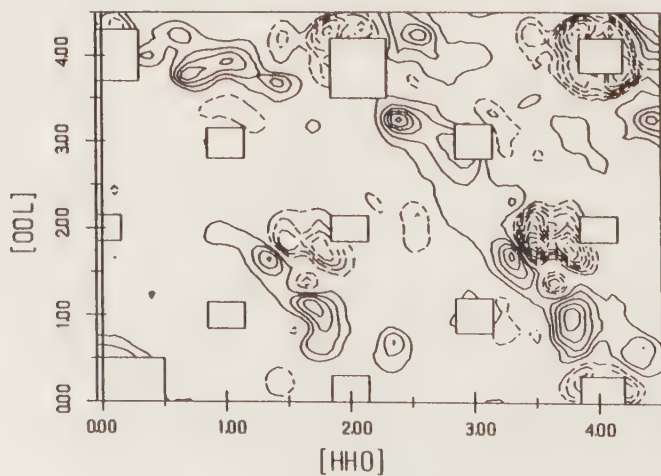


Abb. D-8b Differenzintensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

Modell IIIa

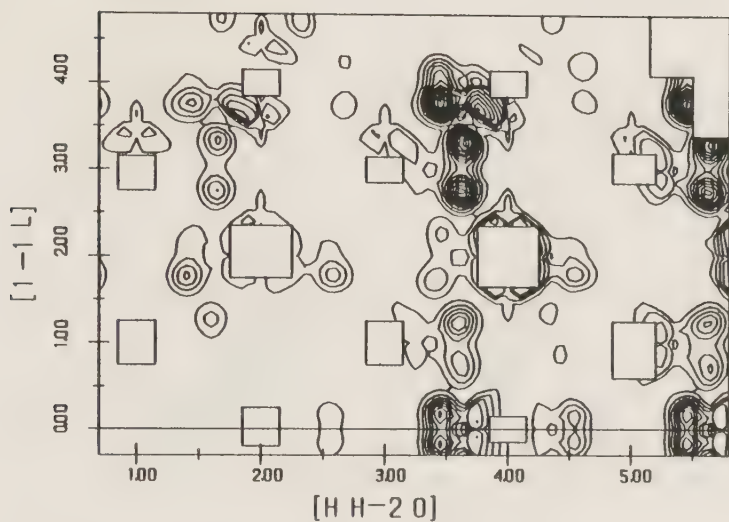


Abb. D-8c Berechnete Intensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290\text{ K}$

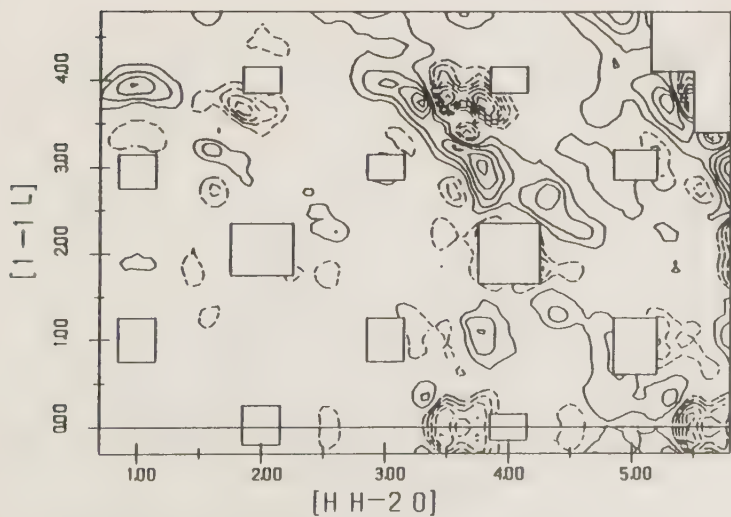


Abb. D-8d Differenzintensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290\text{ K}$

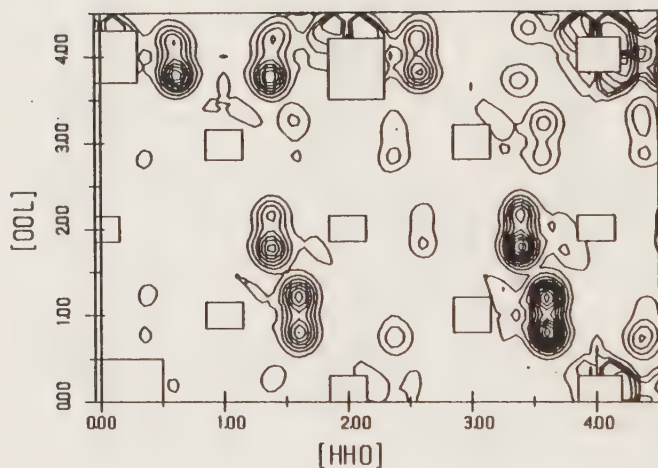


Abb. D-9a Berechnete Intensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

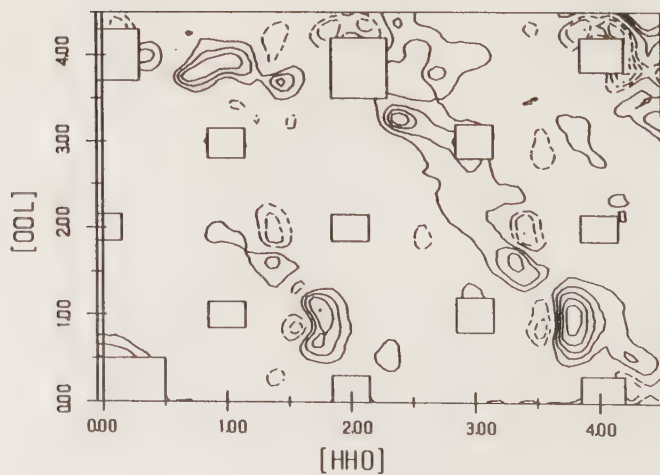


Abb. D-9b Differenzintensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

Modell IIIb

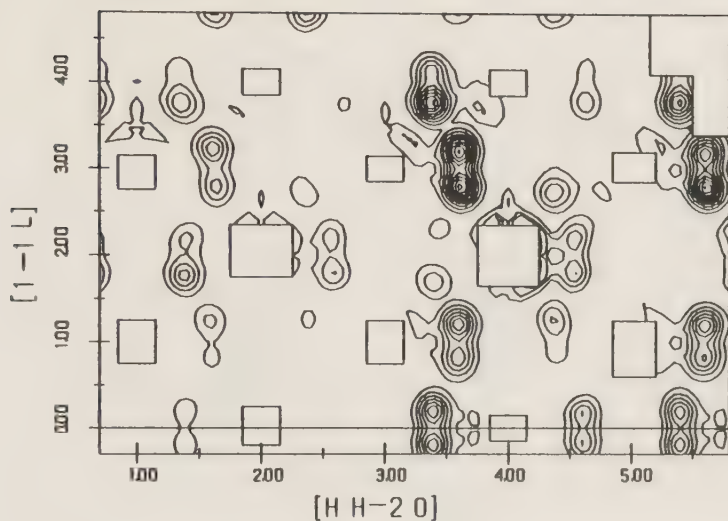


Abb. D-9c Berechnete Intensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

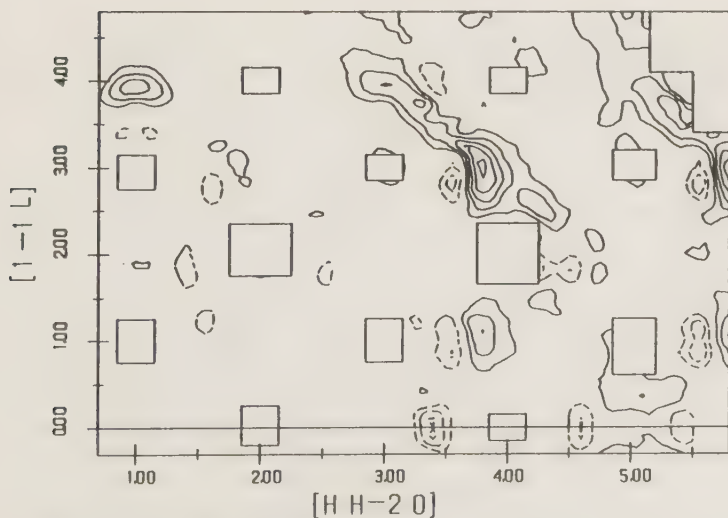


Abb. D-9d Differenzintensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

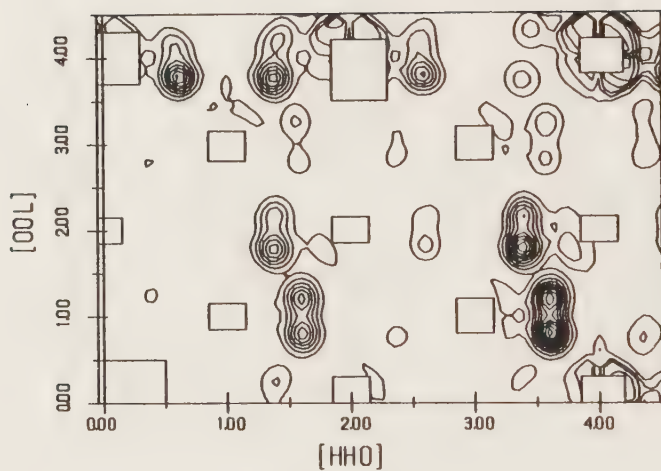


Abb. D-10a Berechnete Intensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

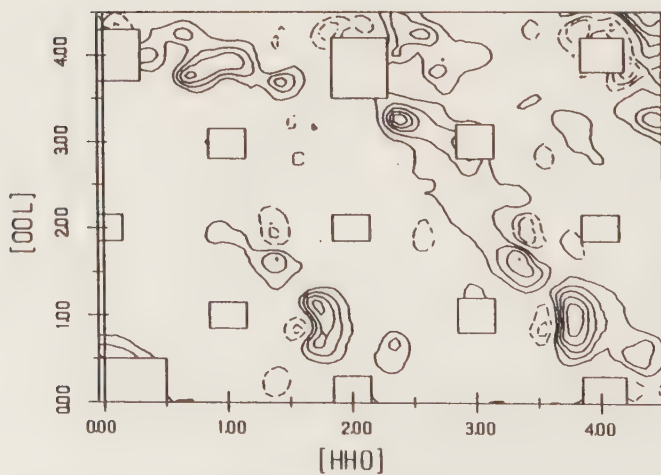


Abb. D-10b Differenzintensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

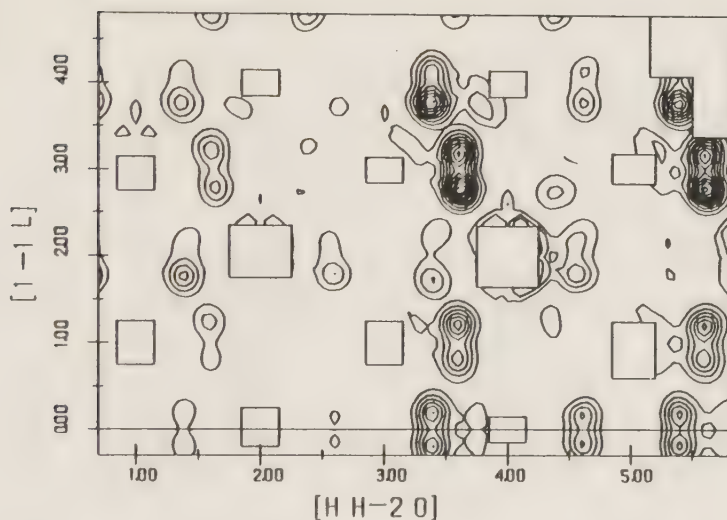


Abb. D-10c Berechnete Intensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

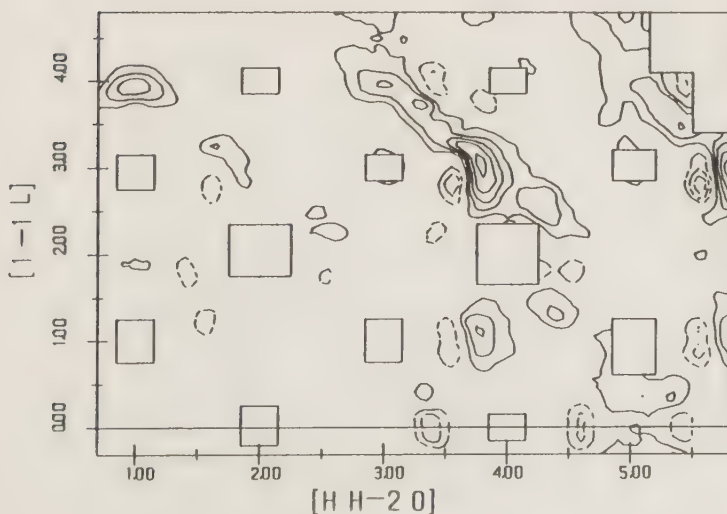


Abb. D-10d Differenzintensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K



Abb. D-11a Berechnete Intensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

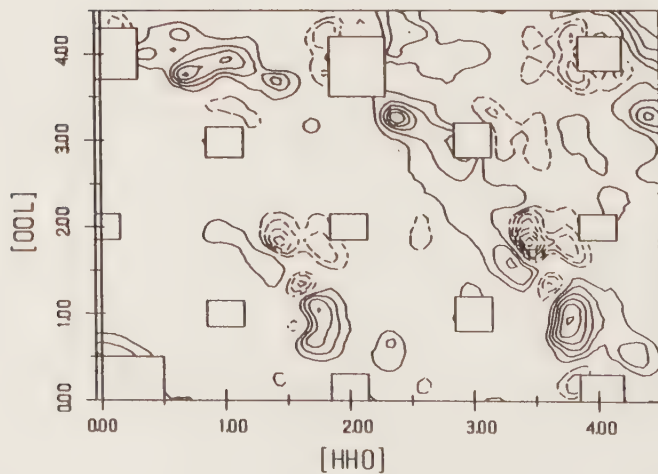


Abb. D-11b Differenzintensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

Modell IIIb3

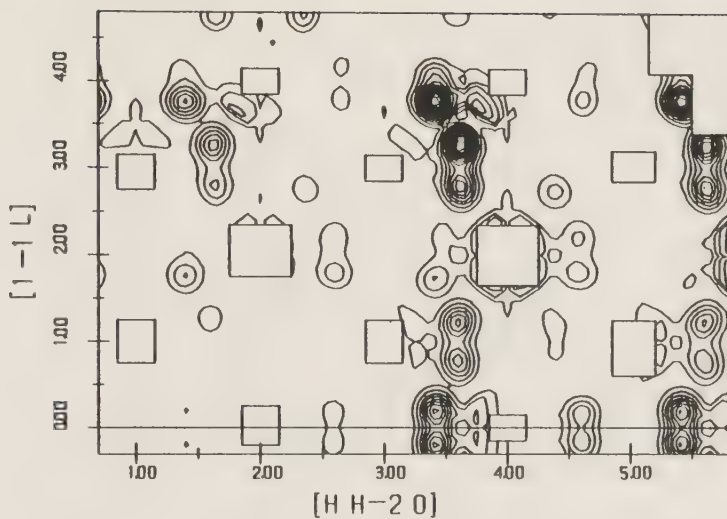


Abb. D-11c Berechnete Intensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

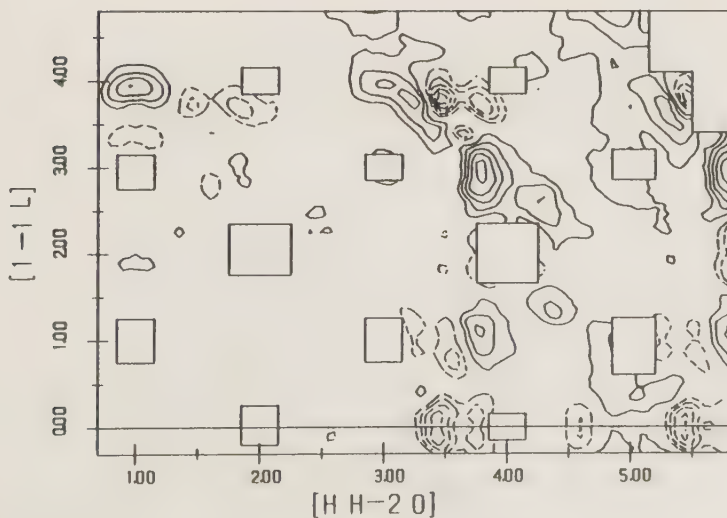


Abb. D-11d Differenzintensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

Modell IIIc

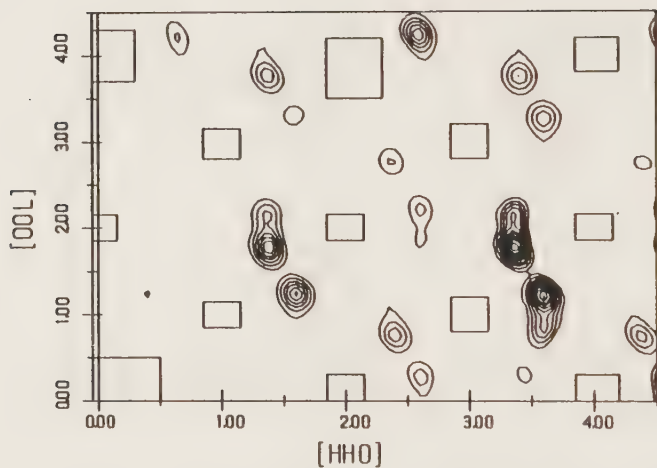


Abb. D-12a Berechnete Intensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290\text{ K}$

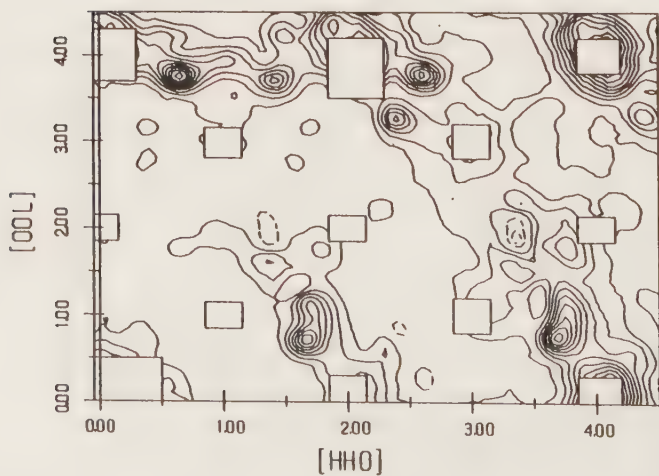


Abb. D-12b Differenzintensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290\text{ K}$

Modell IIIc

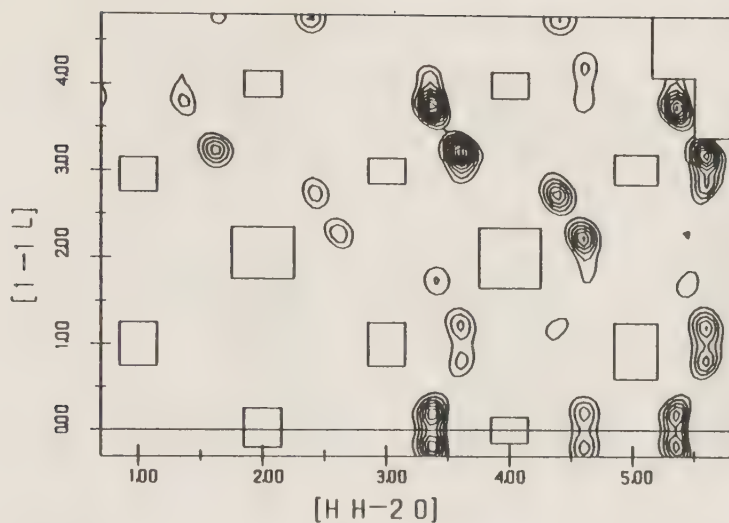


Abb. D-12c Berechnete Intensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

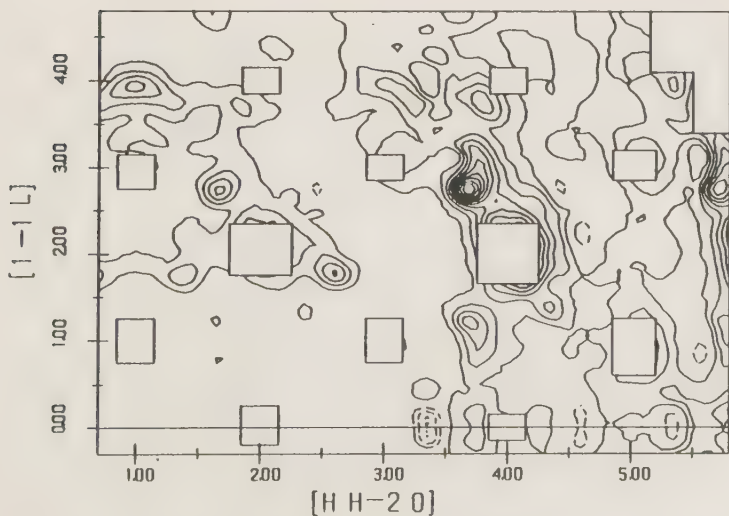


Abb. D-12d Differenzintensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

Modell III d

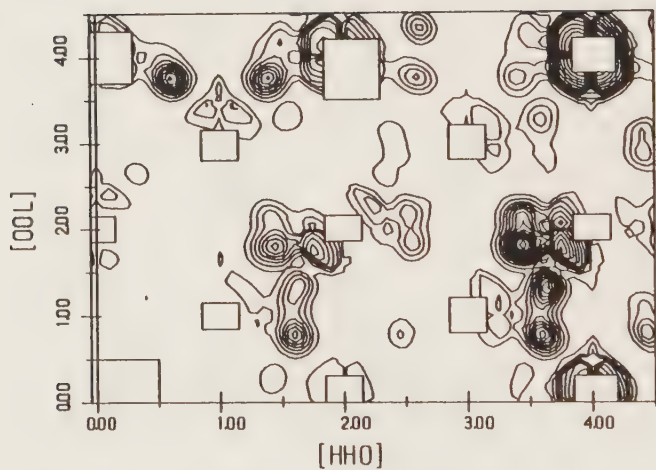


Abb. D-13a Berechnete Intensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

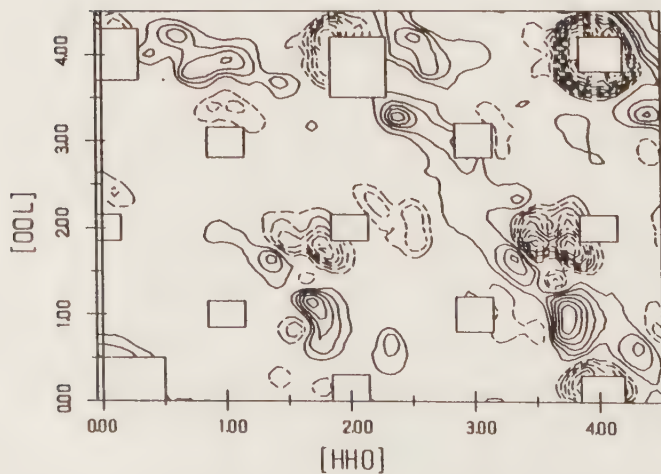


Abb. D-13b Differenzintensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

Modell III d

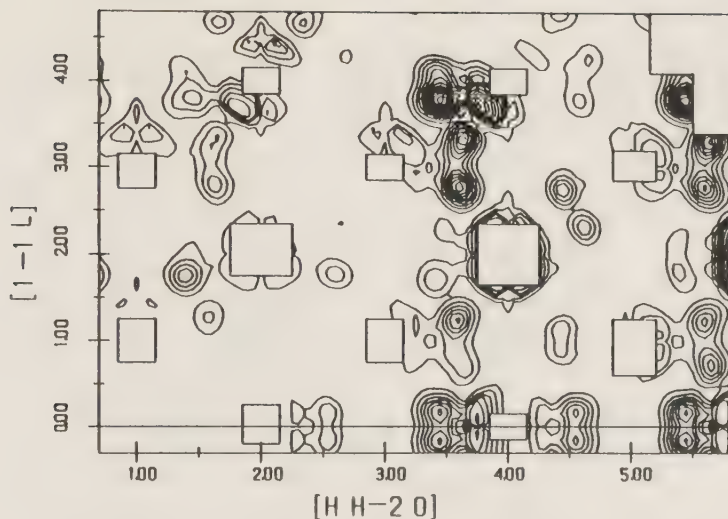


Abb. D-13c Berechnete Intensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

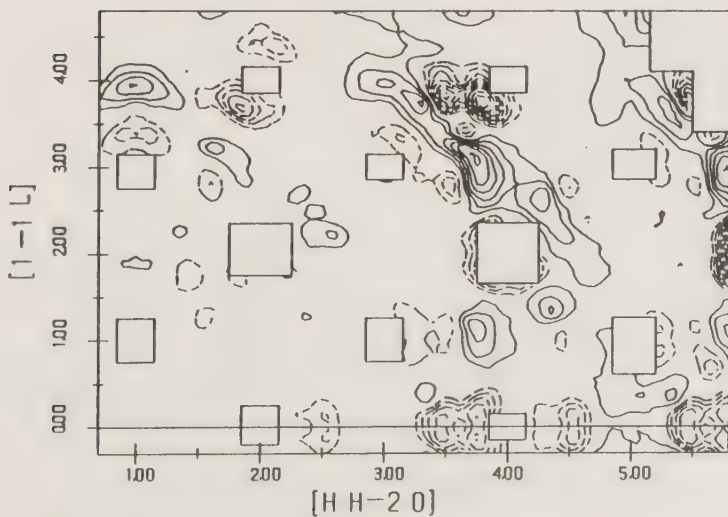


Abb. D-13d Differenzintensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

Modell IVa

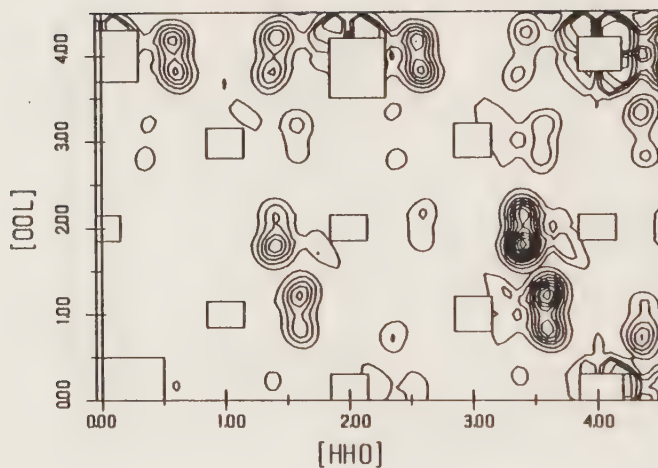


Abb. D-14a Berechnete Intensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

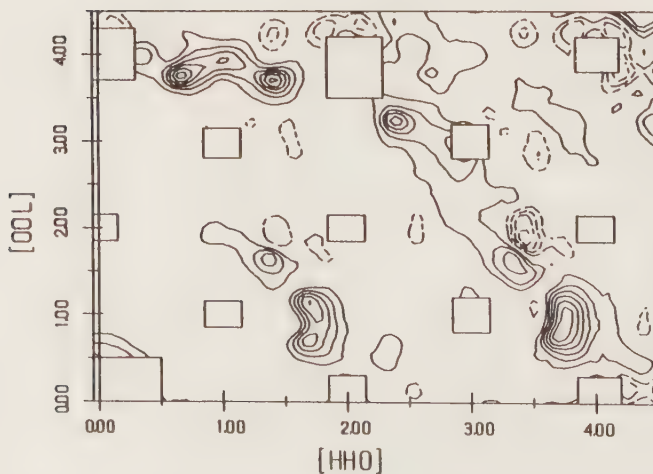


Abb. D-14b Differenzintensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

Modell IVa

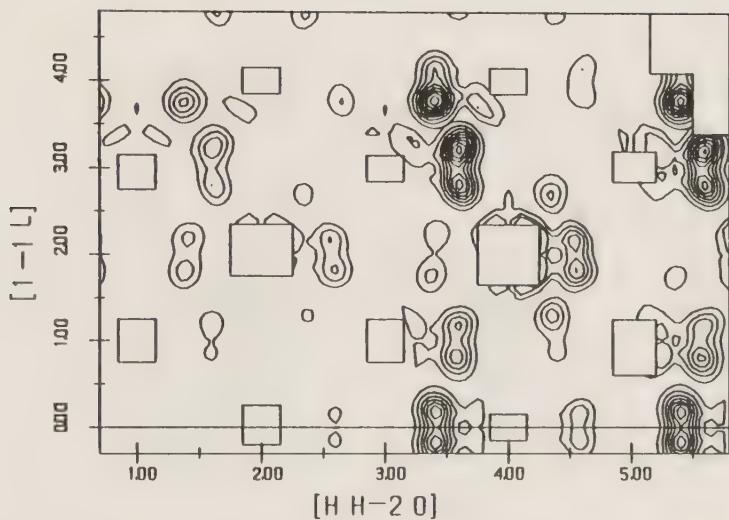


Abb. D-14c Berechnete Intensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290\text{ K}$

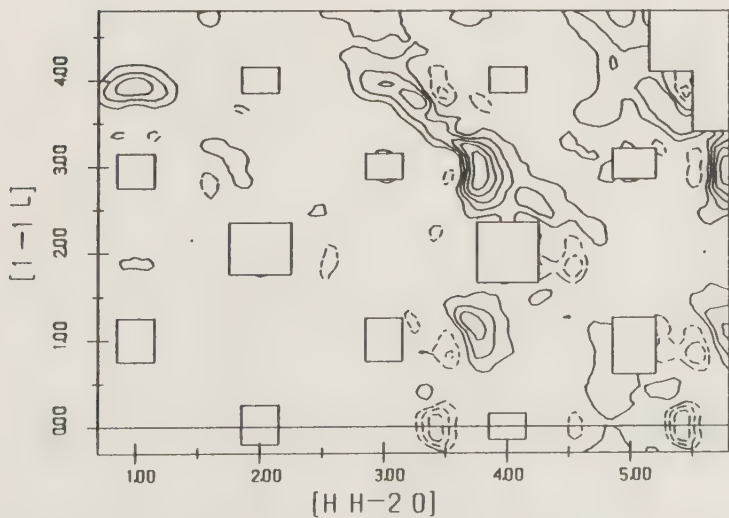


Abb. D-14d Differenzintensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290\text{ K}$



Abb. D-15a Berechnete Intensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290\text{ K}$

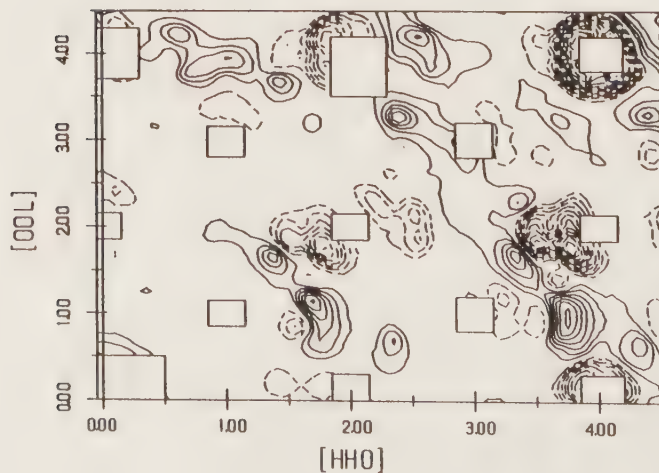


Abb. D-15b Differenzintensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290\text{ K}$

Modell IVb

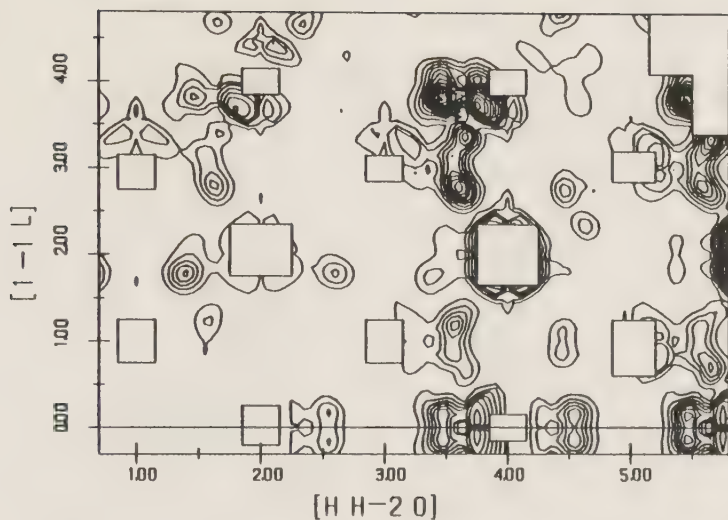


Abb. D-15c Berechnete Intensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290\text{ K}$

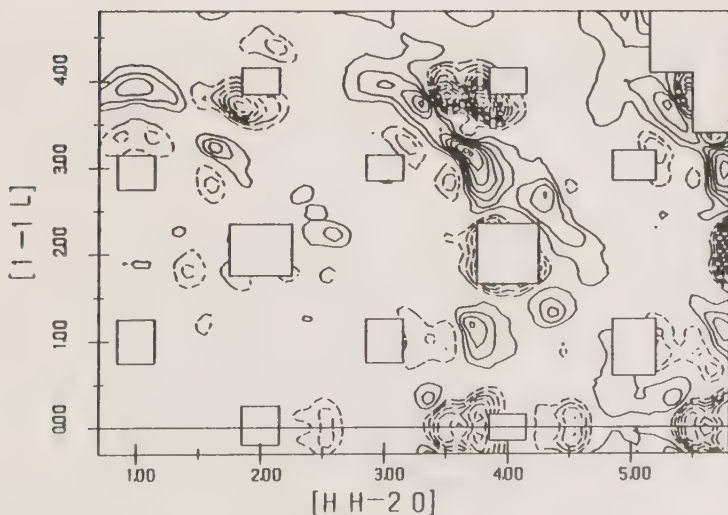


Abb. D-15d Differenzintensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290\text{ K}$

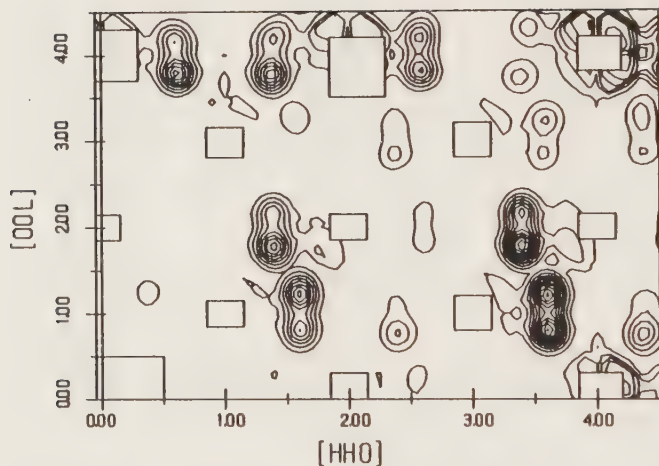


Abb. D-16a Berechnete Intensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

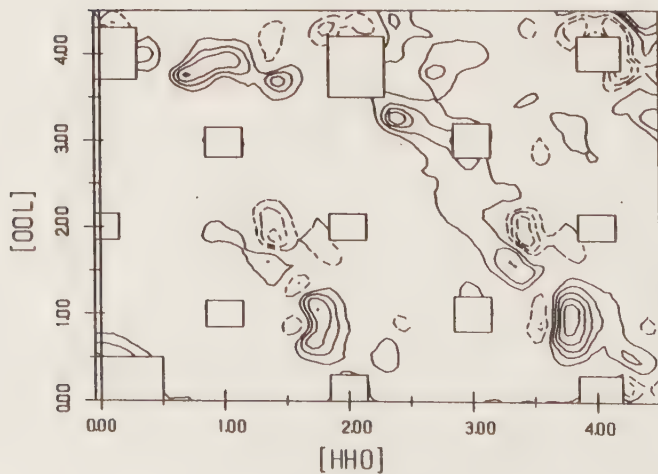


Abb. D-16b Differenzintensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

Modell Va

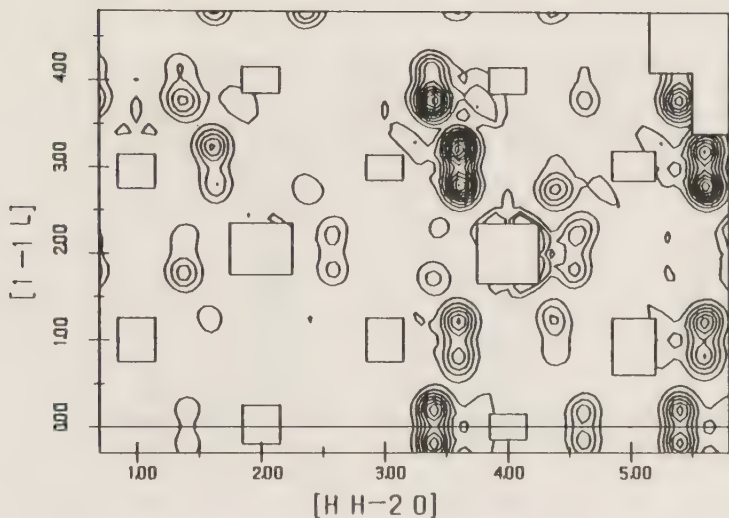


Abb. D-16c Berechnete Intensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290\text{ K}$

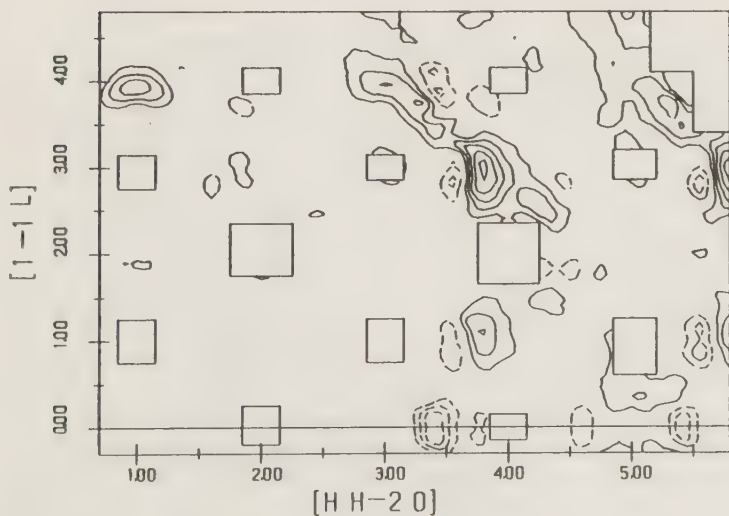


Abb. D-16d Differenzintensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290\text{ K}$

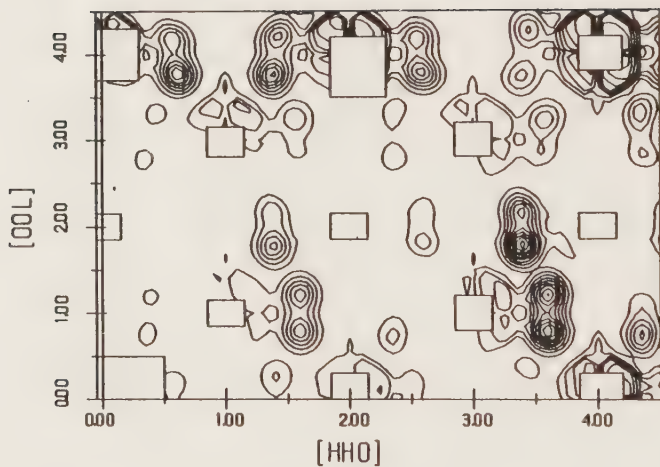


Abb. D-17a Berechnete Intensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

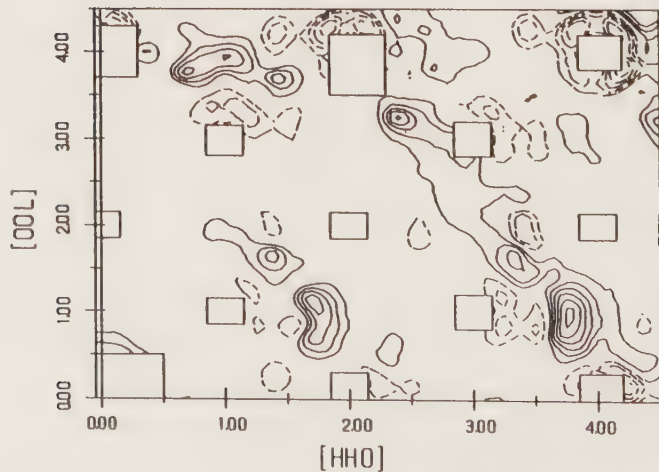


Abb. D-17b Differenzintensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

Modell Vb

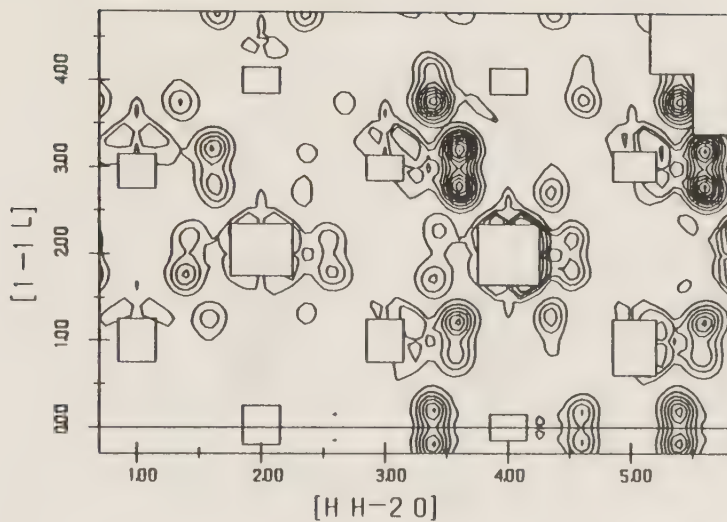


Abb. D-17c Berechnete Intensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

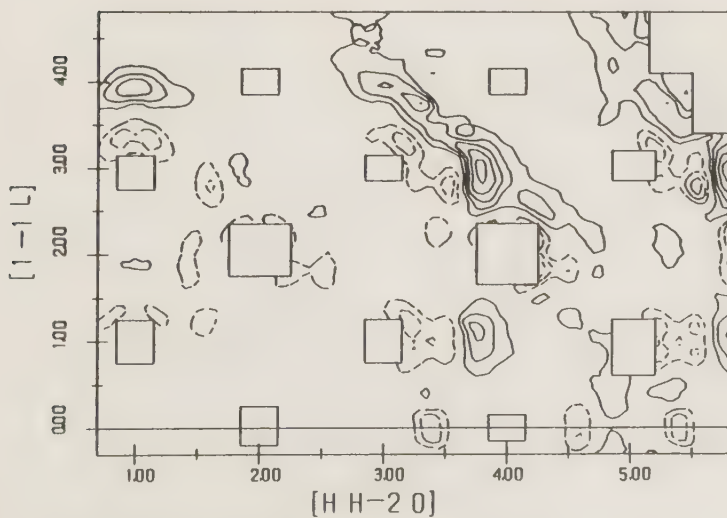


Abb. D-17d Differenzintensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K



Abb. D-18a Berechnete Intensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

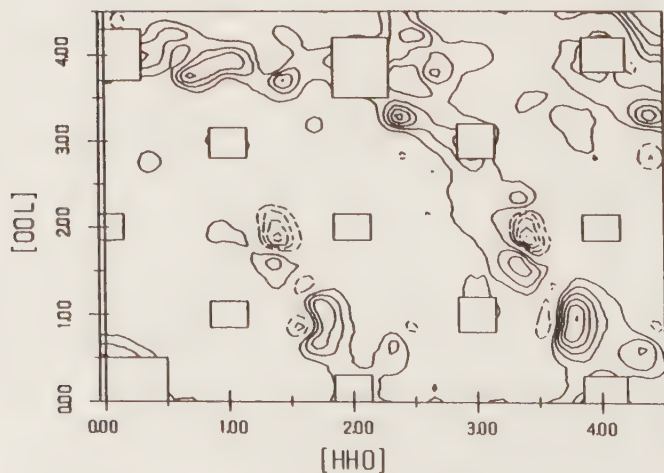


Abb. D-18b Differenzintensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

Modell VIa

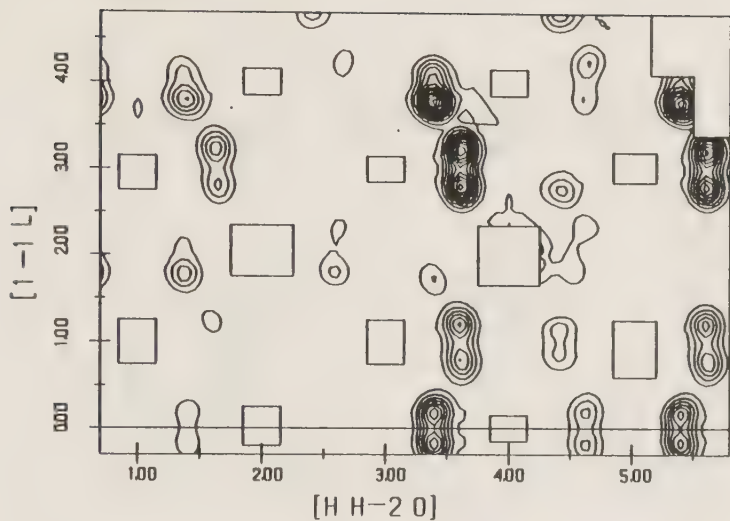


Abb. D-18c Berechnete Intensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290\text{ K}$

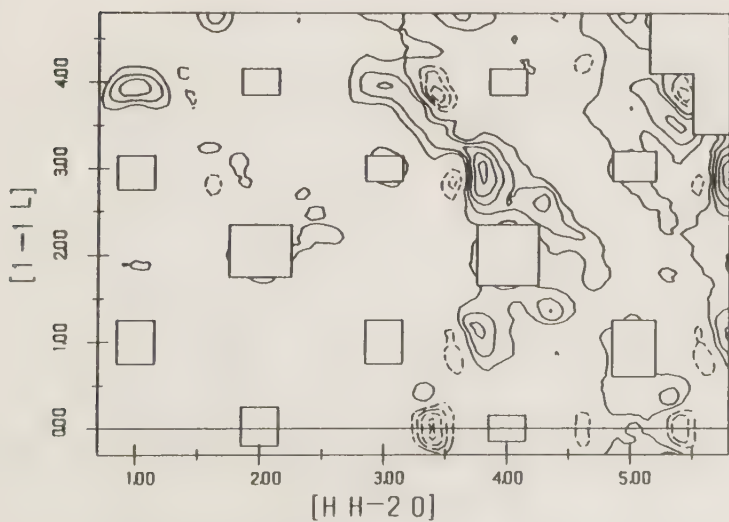


Abb. D-18d Differenzintensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290\text{ K}$

Modell VIb

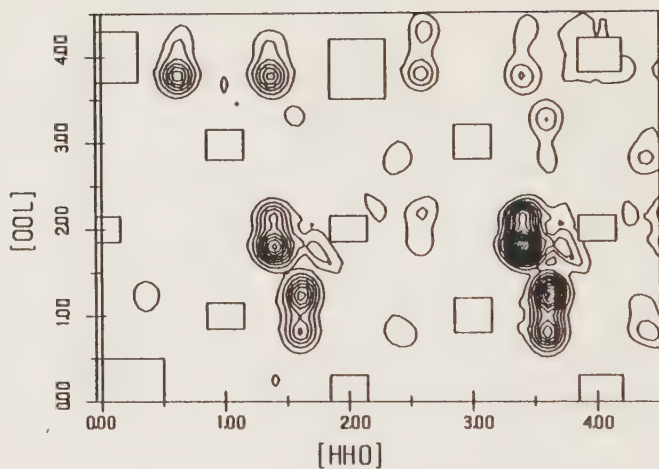


Abb. D-19a Berechnete Intensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

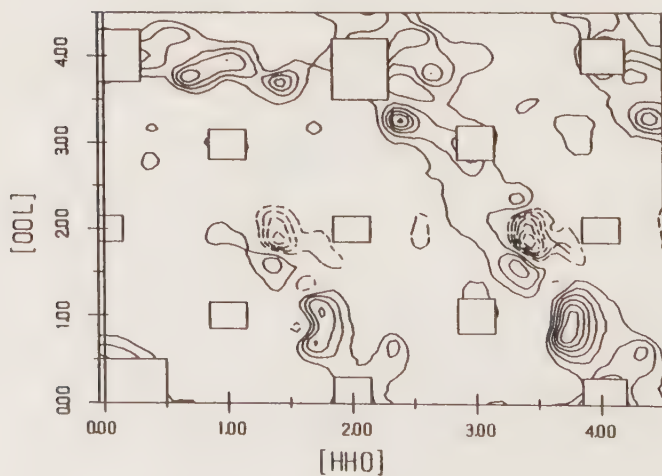


Abb. D-19b Differenzintensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

Modell VIb

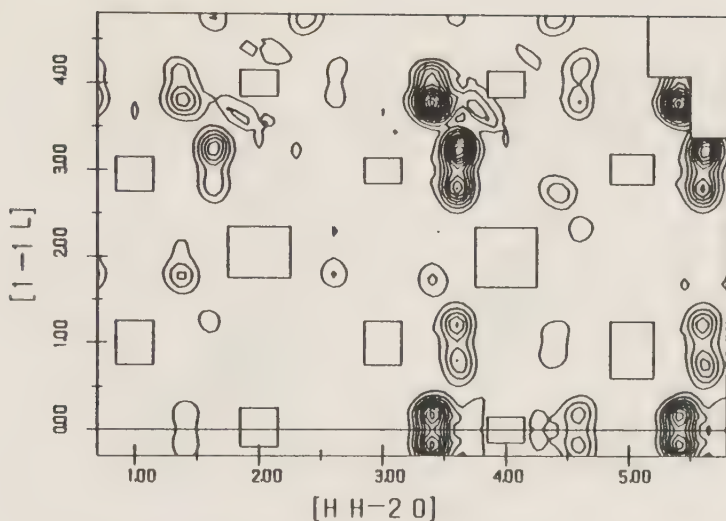


Abb. D-19c Berechnete Intensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone integrale Intensität, $T=290$ K

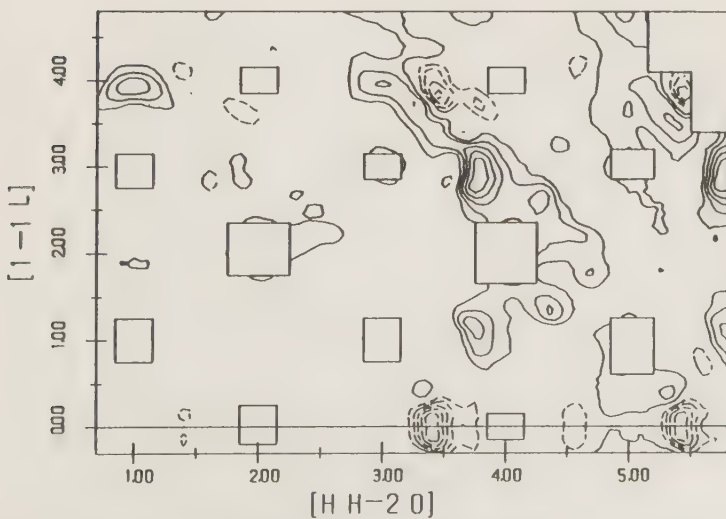


Abb. D-19d Differenzintensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone integrale Intensität, $T=290$ K

Modell VIIa $\Delta=0,09$

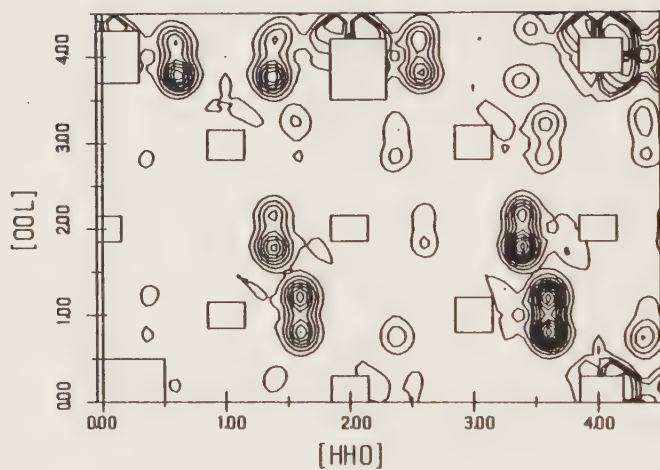


Abb. D-20a Berechnete Intensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

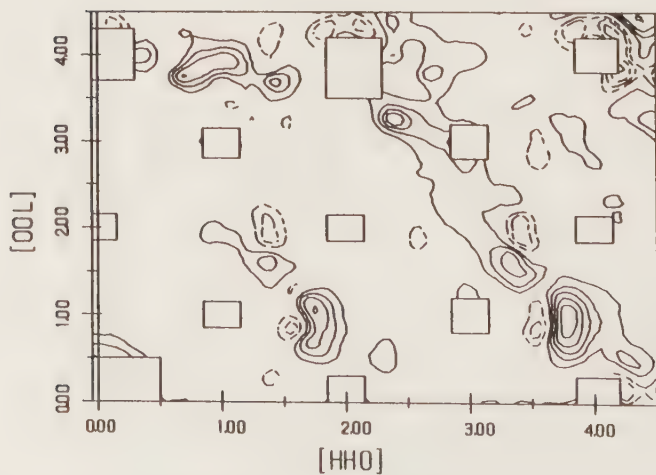


Abb. D-20b Differenzintensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

Modell VIIa $\Delta=0,09$

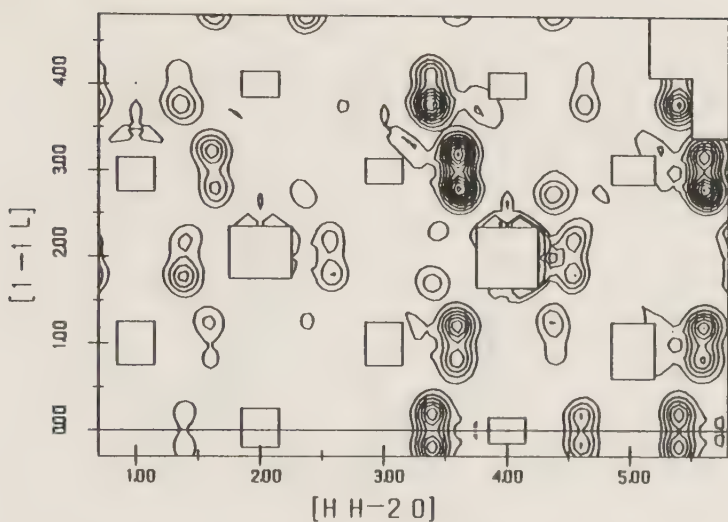


Abb. D-20c Berechnete Intensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290\text{ K}$

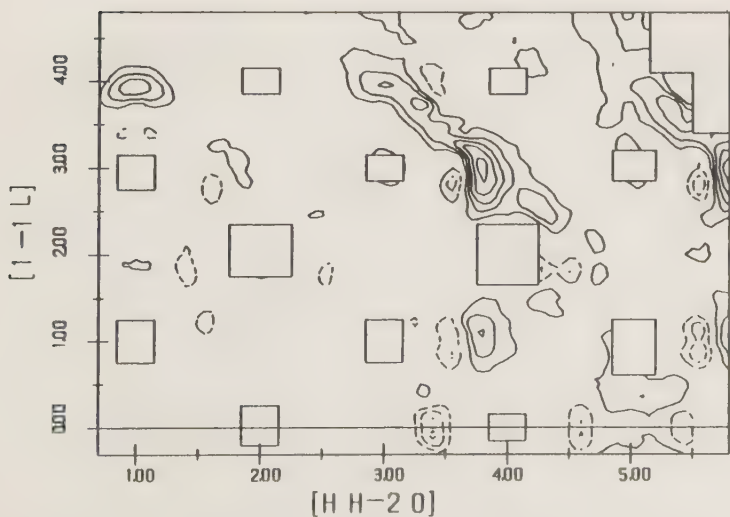


Abb. D-20d Differenzintensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290\text{ K}$

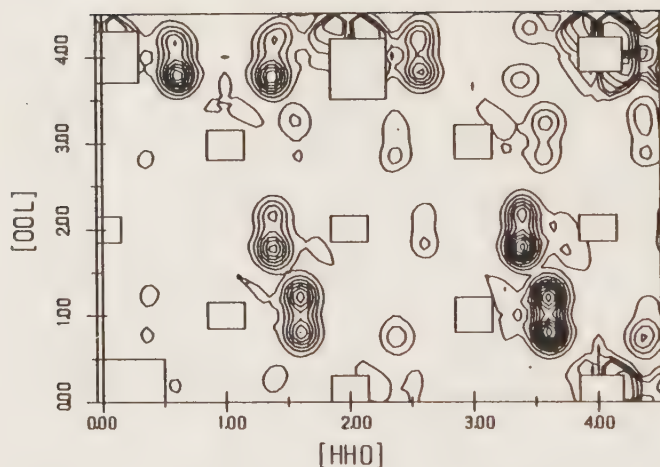


Abb. D-21a Berechnete Intensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

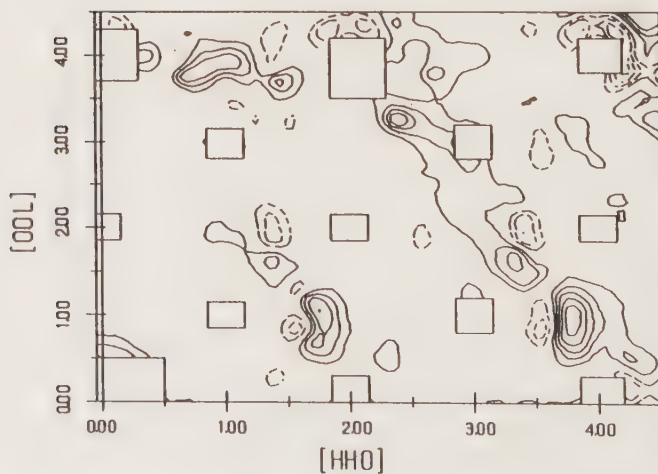


Abb. D-21b Differenzintensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

Modell VIIb $\Delta=0,10$

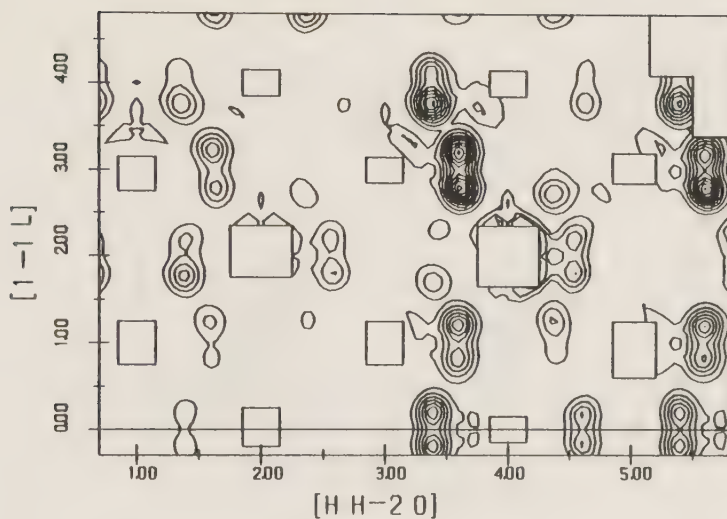


Abb. D-21c Berechnete Intensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

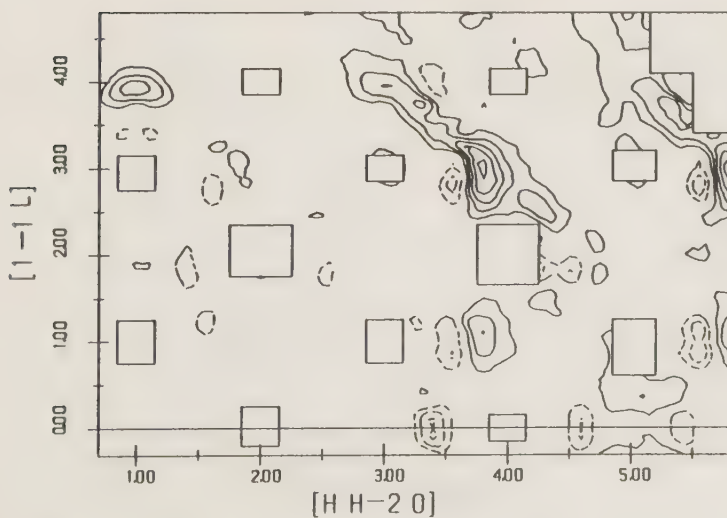


Abb. D-21d Differenzintensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

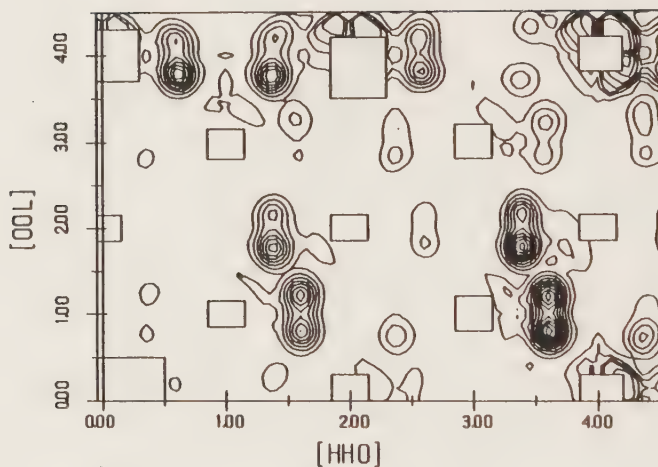


Abb. D-22a Berechnete Intensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290\text{ K}$

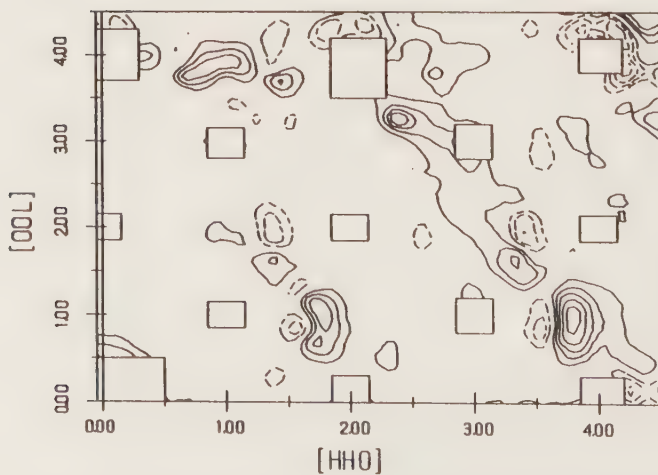


Abb. D-22b Differenzintensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290\text{ K}$

Modell VIIc $\Delta=0,11$

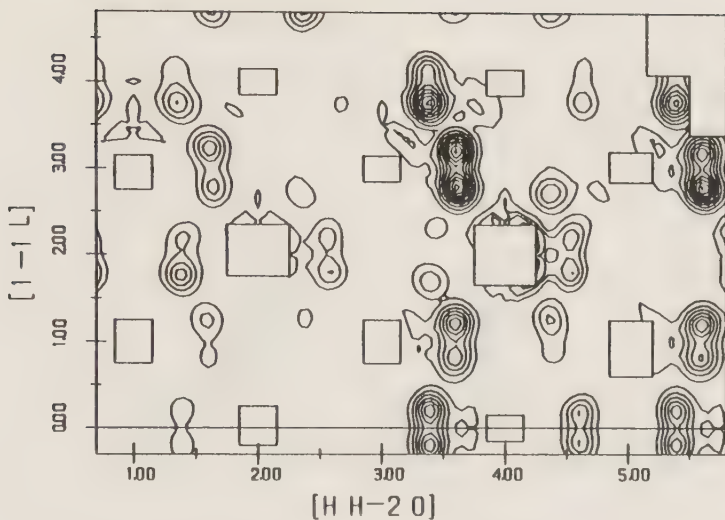


Abb. D-22c Berechnete Intensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290\text{ K}$

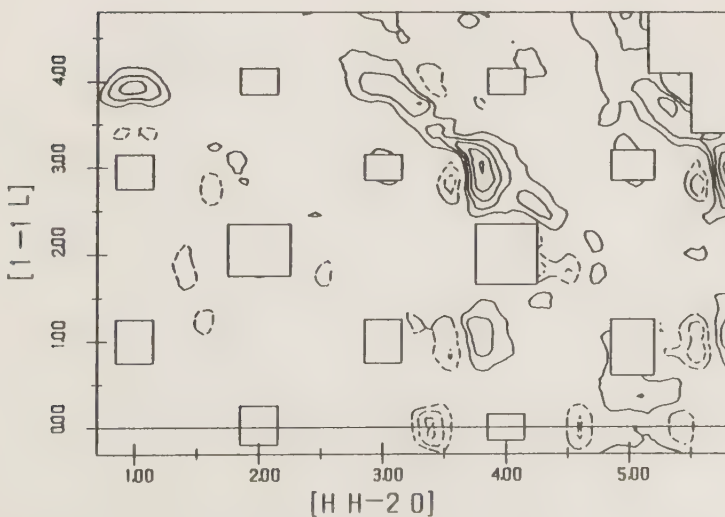


Abb. D-22d Differenzintensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290\text{ K}$

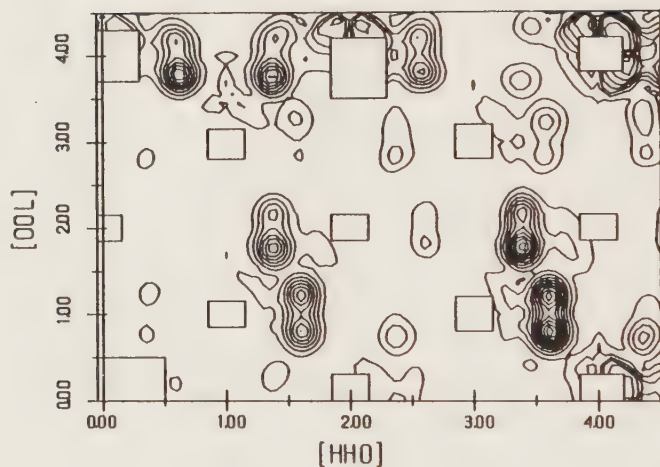


Abb. D-23a Berechnete Intensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

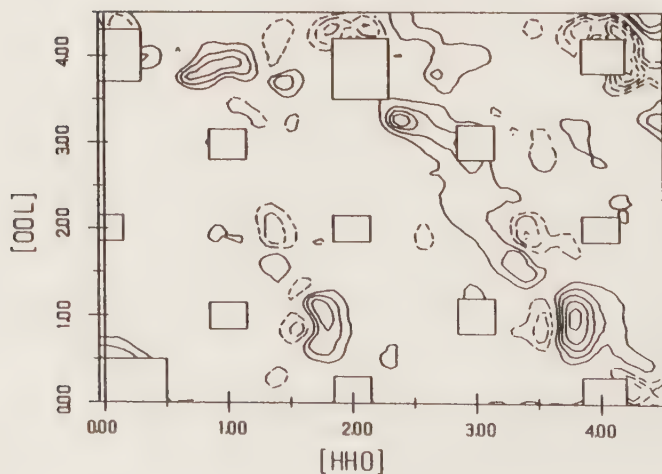


Abb. D-23b Differenzintensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

Modell VIII d $\Delta=0,12$

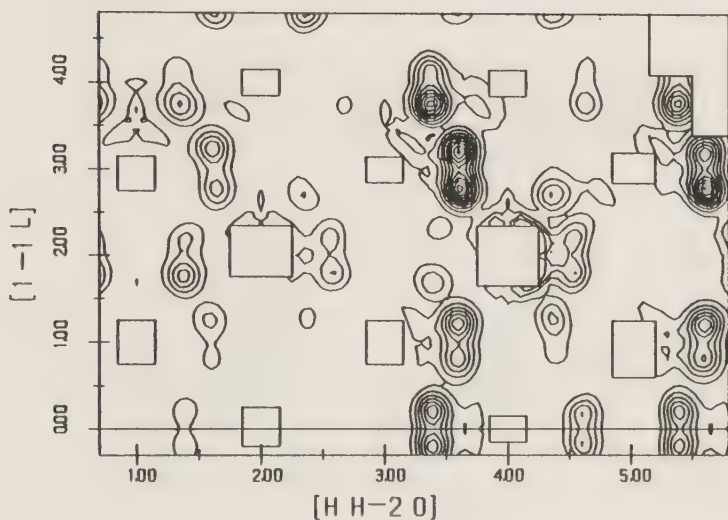


Abb. D-23c Berechnete Intensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

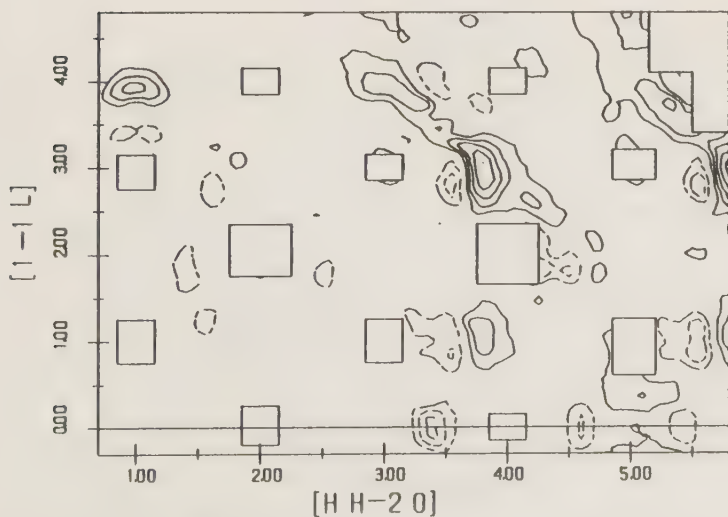


Abb. D-23d Differenzintensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

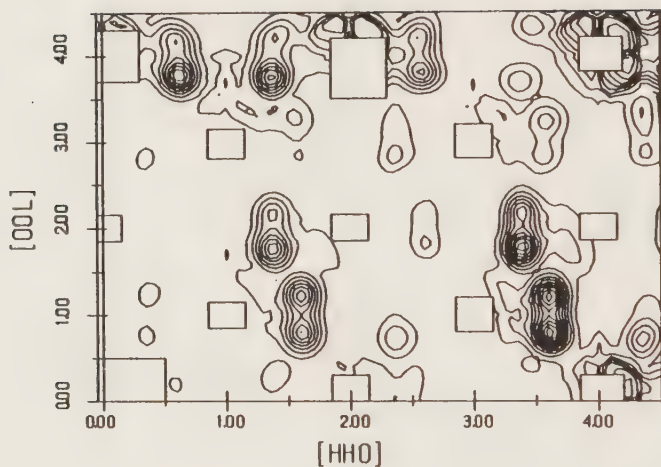


Abb. D-24a Berechnete Intensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K



Abb. D-24b Differenzintensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

Modell VIIe $\Delta=0,13$

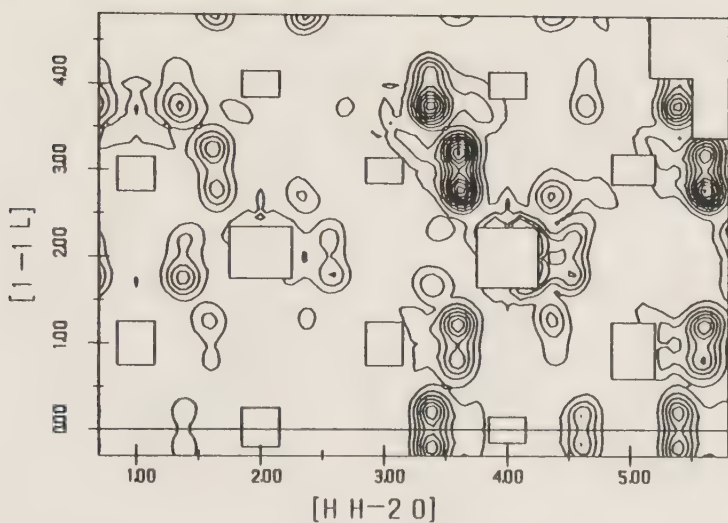


Abb. D-24c Berechnete Intensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

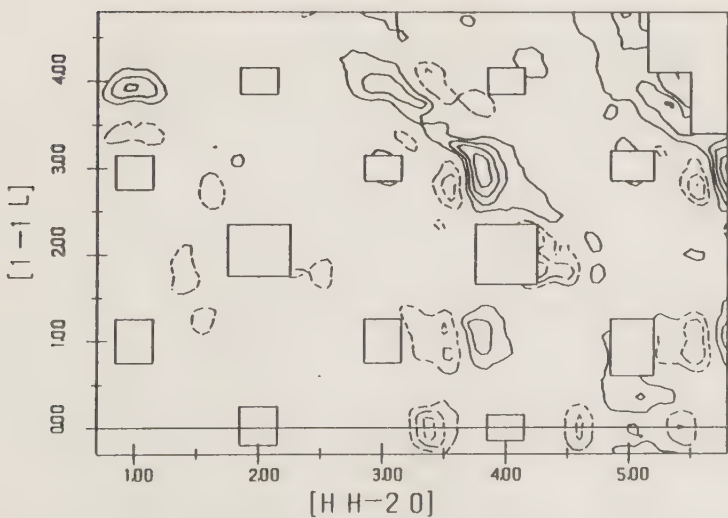


Abb. D-24d Differenzintensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

Modell VIII $\Delta=0,14$

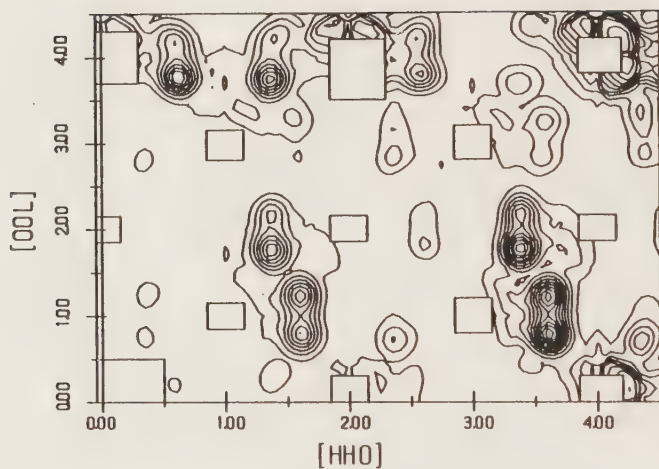


Abb. D-25a Berechnete Intensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone integrale Intensität, $T=290$ K

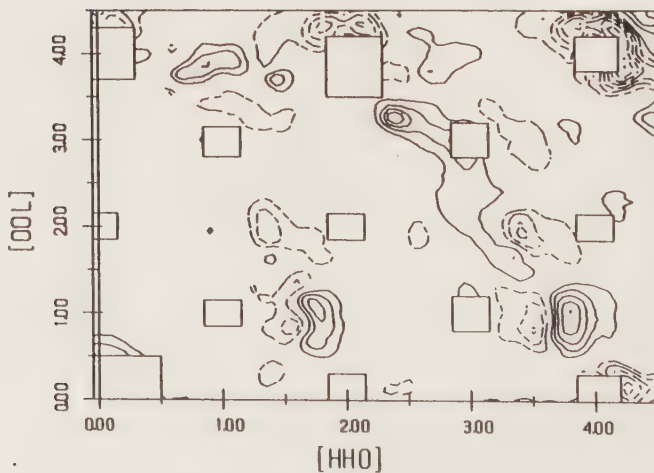


Abb. D-25b Differenzintensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone integrale Intensität, $T=290$ K

Modell VIIIf $\Delta=0,14$

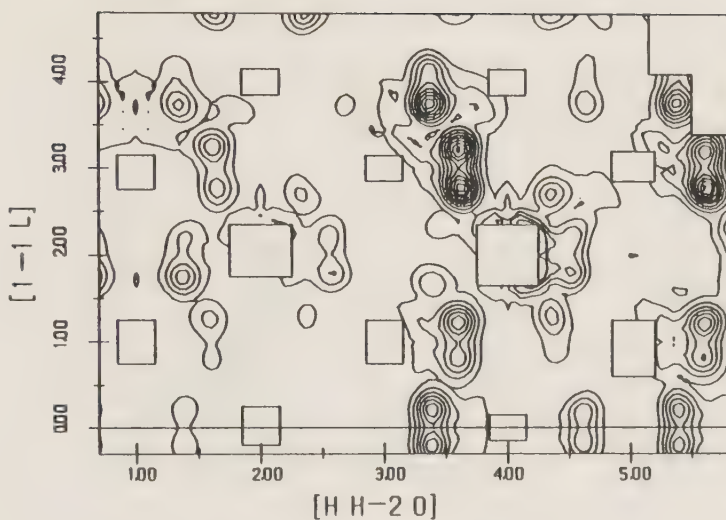


Abb. D-25c Berechnete Intensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290\text{ K}$

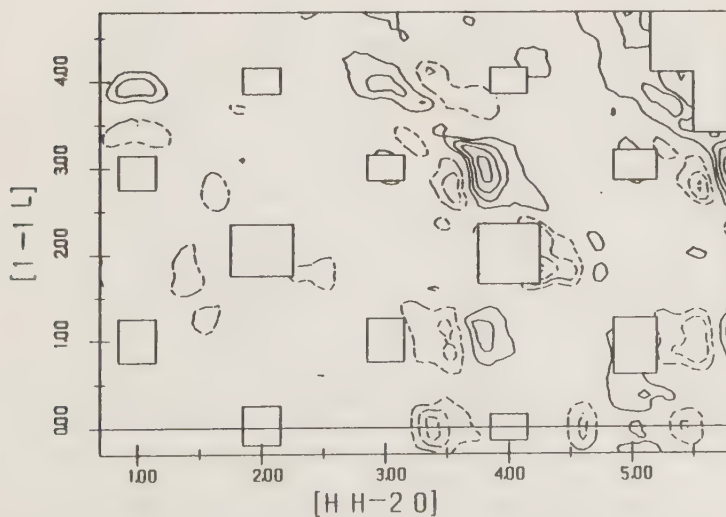


Abb. D-25d Differenzintensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290\text{ K}$

Modell VIIg $\Delta=0,15$

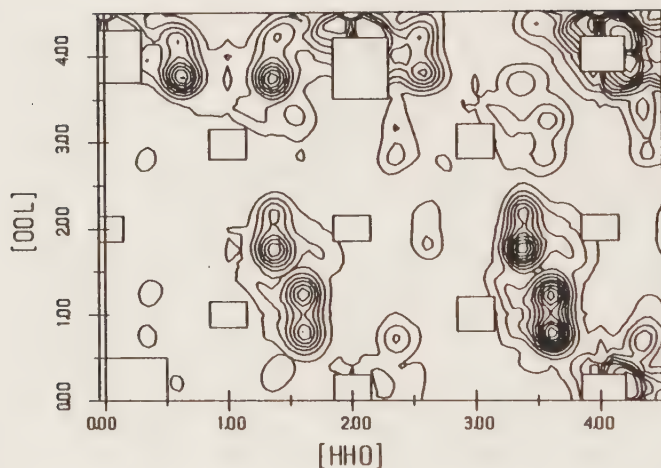


Abb. D-26a Berechnete Intensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K



Abb. D-26b Differenzintensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290$ K

Modell VIIg $\Delta=0,15$

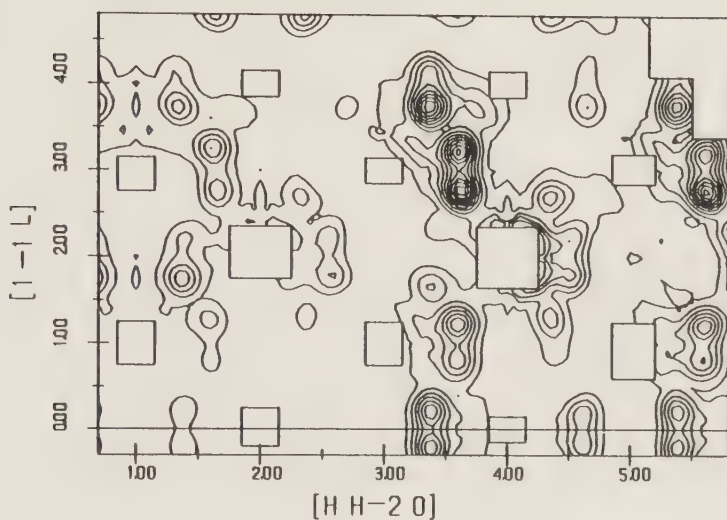


Abb. D-26c Berechnete Intensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290\text{ K}$

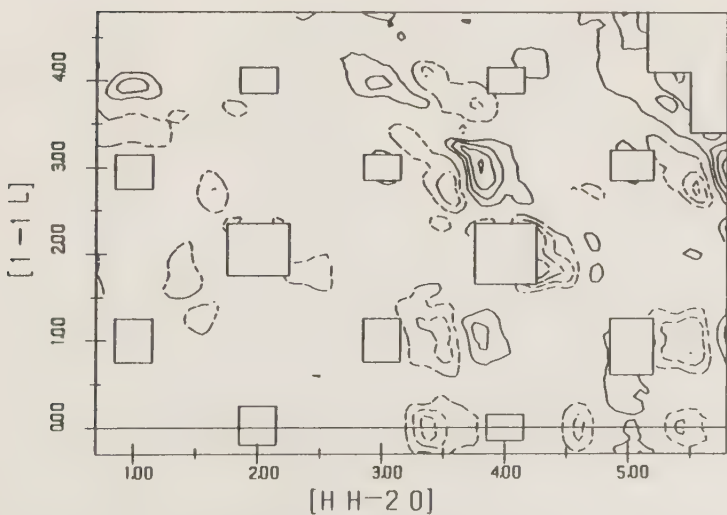


Abb. D-26d Differenzintensität in der ersten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=290\text{ K}$

Modell IIIb, $T=1550\text{K}$, $\Delta a/a=0,15$

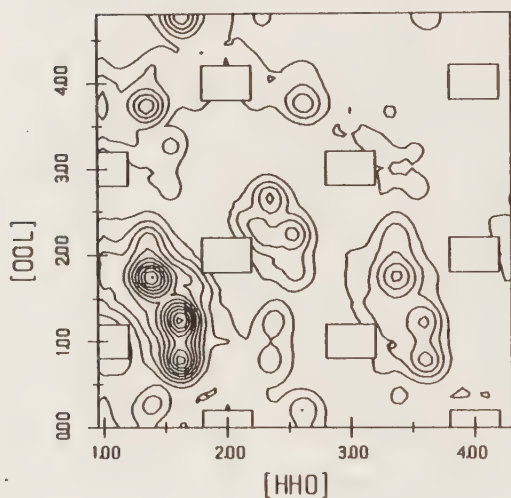


Abb. D-27a Berechnete Intensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
elastische Intensität, $T=1550\text{ K}$

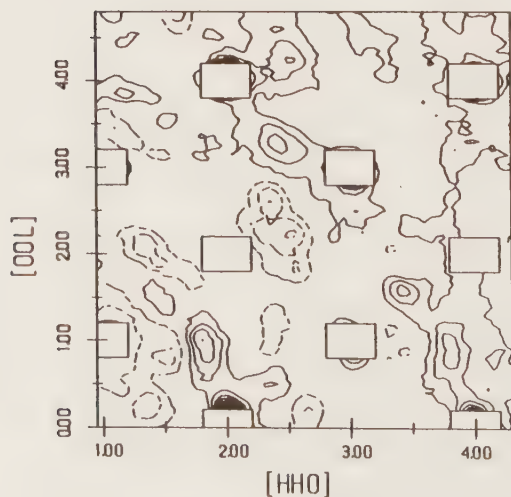


Abb. D-27b Differenzintensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
elastische Intensität, $T=1550\text{ K}$

Modell IIIb, $T=1550\text{K}$, $\Delta a/a=0,15$

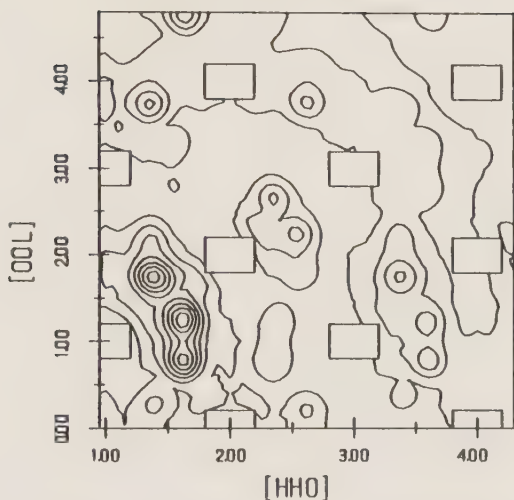


Abb. D-27c Berechnete Intensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=1550\text{ K}$

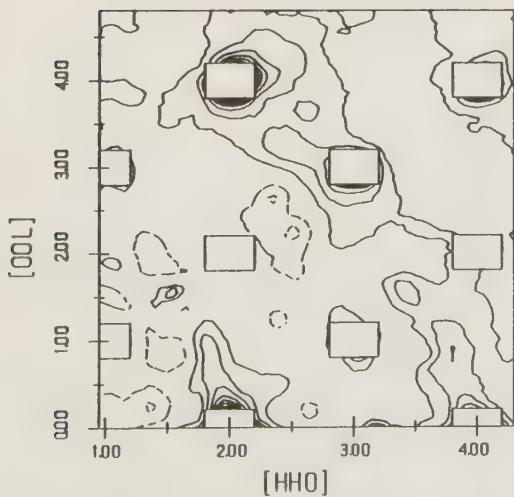


Abb. D-27d Differenzintensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=1500\text{ K}$

Modell IIIb, $T=1550\text{K}$, $\Delta a/a=0,175$

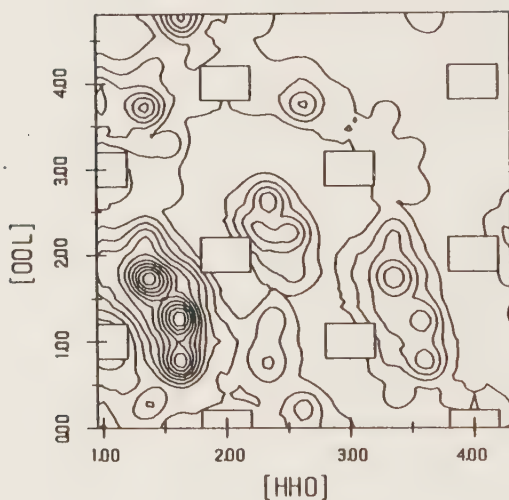


Abb. D-28a Berechnete Intensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
elastische Intensität, $T=1550\text{ K}$

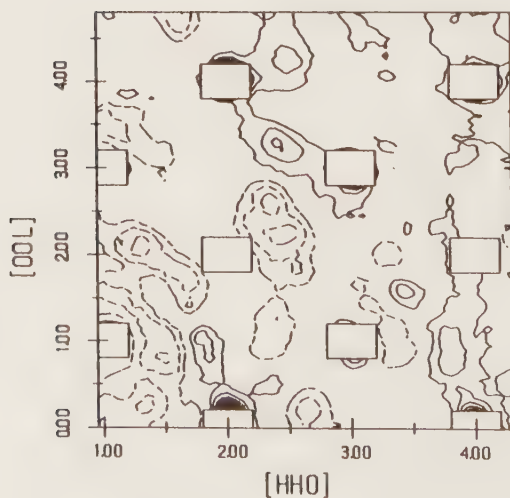


Abb. D-28b Differenzintensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
elastische Intensität, $T=1500\text{ K}$

Modell IIIb, $T=1550\text{K}$, $\Delta a/a=0,175$

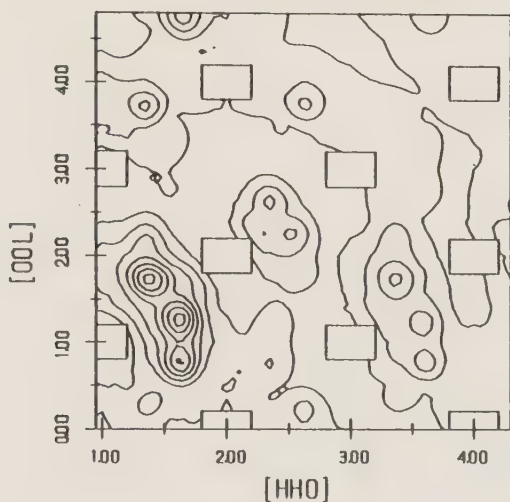


Abb. D-28c Berechnete Intensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=1550\text{ K}$

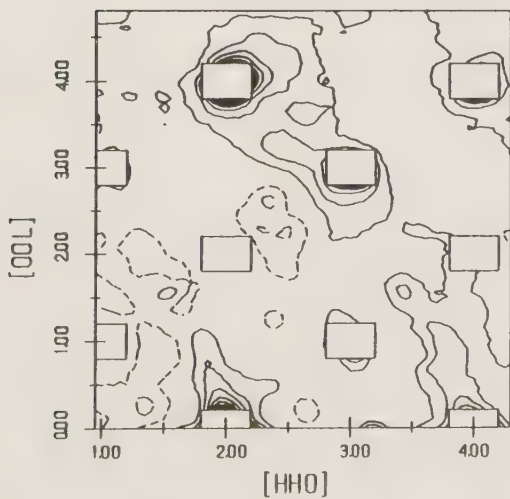


Abb. D-28d Differenzintensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=1500\text{ K}$

Modell IIIb, $T=1550\text{K}$, $\Delta a/a=0,20$

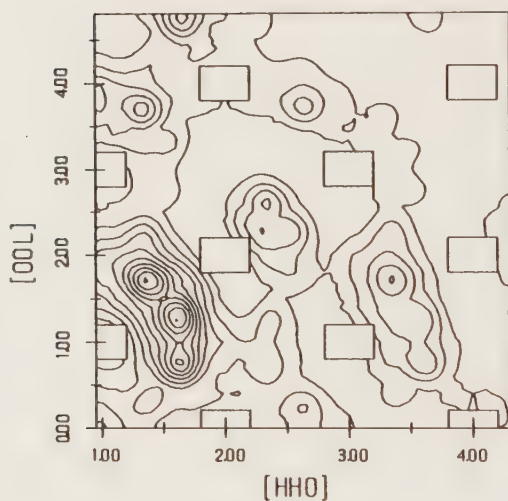


Abb. D-28a Berechnete Intensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone elastische Intensität, $T=1550\text{ K}$

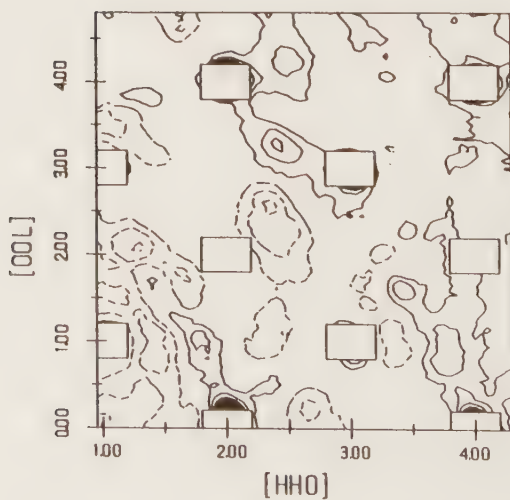


Abb. D-28b Differenzintensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone elastische Intensität, $T=1500\text{ K}$

Modell IIIb, $T=1550\text{K}$, $\Delta a/a=0,20$

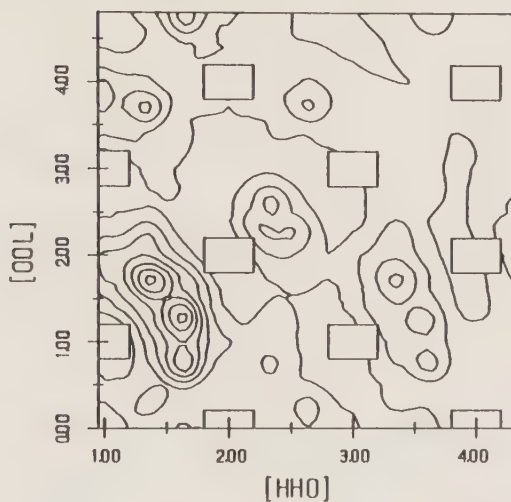


Abb. D-29c Berechnete Intensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=1550\text{ K}$

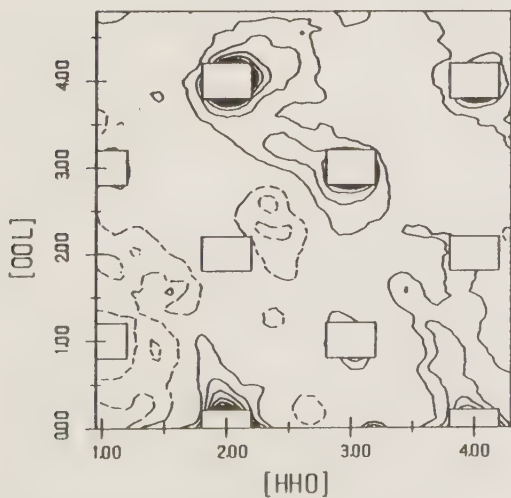


Abb. D-29d Differenzintensität in der nullten Schicht der $[1, -1, 0]$ Zone
integrale Intensität, $T=1500\text{ K}$

Literaturverzeichnis

- Aldebert, P. & Traverse, J. (1985). J. Am. Ceram. Soc. **68**, 34 – 40
- Allpress, J. G. & Rossell, H. J. (1975). J. Solid State Chem. **15**, 68 – 78.
- Allpress, J. G., Rossell, H. J. & Scott, H. G. (1975). J. Solid State Chem. **14**, 264 – 273.
- Andersen, N. H., Clausen, K., Hackett, M. A., Hayes, W., Hutchings, M.T., Macdonald, J. E. & Osborn, R. (1985). Transport – Structure Relations in Fast Ion and Mixed Conductors, Proc. 6th Riso Int. Symp. on Metallurgy and Mat. Sc. Hrsg.: Poulsen, F.W., Andersen, N. H., Clausen, K., Skaarup, S. & Sorensen, O. T., 279 – 284.
- Andersen, N. H., Clausen, K., Hackett, M. A., Hayes, W., Hutchings, M.T., Macdonald, J. E. & Osborn, R. (1985). Physica, **136B**, 315 – 317.
- Barker, W.W., Bailey, F.P. & Garrett, W. (1973). J. Solid State Chem. **7**, 448 – 453.
- Becher, P. F. (1986). Acta Metall. **34**, 1885 – 1891.
- Butler, V., Catlow, C. R. A. & Fender, B. E. F. (1983). Radiation Effects, **73**, 273 – 277.
- Carter, R. E. & Roth, W. L. (1968). in: Proc. Electromotive force measurements in high temperature systems, Hrsg.: Alcock, C.B., London, 125 – 144.
- Clausen, N. (1985). Mat. Sc. and Engineering, **71**, 23 – 38.
- Evans, A. G. & Cannon, R. M. (1986). Acta Metall. **34**, 761 – 800.
- Grau, E. (1988). Sprechsaal, **121**, 240 – 246.
- Farber, J. Jr, Mueller, M. H. & Cooper, B. R. (1978). Phys. Review B. **17**, 4884 – 4888.
- Hashimoto, S. (1974). Acta Cryst. **A30**, 792 – 798.
- Heinrich, H., Langer, M. & Siebels, J.E. (1988). Mat.-wiss. u. Werkstofftech. **19**, 23 – 27.

- Hellmann, J. R. & Stubican, V.S. (1983). *J. Am. Ceram. Soc.* **66**, 260 – 264.
- Heuer, A. H. & Rühle, M. (1985). *Acta Metall.* **33**, 2101–2112.
- Ho, S. M. (1982). *Mat. Sc. and Engineering*, **54**, 23 – 29.
- Hosemann, R. (1951). *Acta Cryst.*, **4**, 520 – 530.
- Hosemann, R. & Bagchi, S. N. (1952). *Acta Cryst.*, **5**, 612 – 614.
- Horiuchi, H., Schultz, A., Leung, P. C. W. & Williams, J. M. (1984) *Acta Cryst.* **B40**, 367 – 372.
- Hudson, B. & Moseley, P. T. (1976). *J. Solid State Chem.* **19**, 383 – 389.
- Koester, L. & Yelon, B. (1983). *Neutron Diffraction Newsletter*.
- Lorenz, G. (1988). *Diss. Universität München*.
- Marder, J. M., Mitchell, T. E. & Heuer, A. H. (1983) *Acta Metall.* **31**, 387 – 395.
- Marxreiter, J. (1988) *private Mitteilung*.
- McCullough, J. D. & Trueblood, K. N. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 507 – 511.
- McLean, A.F. (1988). *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* **19**, 87 – 94.
- Morinaga, M., Cohen, J. B. & Faber, J. Jr (1979). *Acta Cryst.* **A35**, 789 – 795.
- Morinaga, M., Cohen, J. B. & Faber, J. Jr (1980). *Acta Cryst.* **A36**, 520 – 530.
- Nernst, W. (1899). *Z. Elektrochem.* **6**, 41
- Osborn, R., Andersen, N. H., Clausen, K., Hackett, M. A., Hayes, W., Hutchings, M.T. & Macdonald, J. E. (1985). *Mat. Sc. Forum.* **7**, 55 – 62.
- Rahmdohr, P. & Strunz, H. (1978). *Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie*. Stuttgart: Enke
- Shannon, R.D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751 – 767.
- Smith, D. K. & Newkirk, H. W. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 983 – 991.
- Steele, D. & Fender, B. E. F. (1974). *J. Phys. C*, **7**, 1 – 11.
- Stubican, V. S. & Ray, S. P. (1977). *J. Am. Ceram. Soc.* **60**, 534 – 537.

Subbarao, E. C. (1981). *Advances in Ceramics*, Hrsg.: Heuer, A. H. & Hobbs, L. W., Vol 3, 1 – 24.

Teufer, G. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 1187.

Thornber, M. R., Bevan, D. J. M. & Graham, J. (1968) *Acta Cryst.* **B24**, 1183 – 1190.

Uppenbrock. K. (1988a). *Werkstoffe & Konstruktion*, **2**, 50 – 55.

Uppenbrock. K. (1988b). *Sprechsaal*, **121**, 494 – 499.

Vainshtein, B. K. (1966). *Diffraction by Chain Molecules*, London: Elsevier, 216 – 240.

Lebenslauf

22.11.1959	geboren in Münster
4.1966 – 8.1969	Besuch der Grundschule in Münster
9.1969 – 6.1978	Besuch des Schiller-Gymnasium in Münster
27.6.1978	Abitur
1. 7.1978 – 30.9.1979	Grundwehrdienst
8.1979	Immatrikulation an der Universität Münster
	Fachrichtung: Mineralogie
8.1981 – 7.1983	Zweitstudium in Physik
11.1981	Diplom – Vorprüfung in Mineralogie
8.1983	Wechsel zur Arizon State University in Tempe, Arizona, USA
17. 5.1985	Master of Science in Geology, Thema der Arbeit: "Sensitivity of Convergent-Beam Electron-Diffraction to F-OH Order-Disorder in Topaz"
25.10.1985	Beginn des Promotionsstudiums an der Ludwig-Maximilians – Universität zu München
seit 10.1985	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Mineralogie und Kristallographie der Ludwig-Maximilians – Universität zu München

Danksagung

Herrn Prof. Dr. H. Schulz möchte ich für die Überlassung des Themas, seine Unterstützung und sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit danken. Des weiteren sei ihm für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes im Institut gedankt.

Aufrichtiger Dank gebührt auch Herrn Prof. Dr.F. Frey für sein Interesse an der Arbeit und zahlreiche klärende Diskussionen.

Allen Mitgliedern der Neutronengruppe sei herzlich für ihre Hilfe gedankt, insbesondere Herrn Dipl. Phys. Hans Marxreiter für die exzellente Zusammenarbeit beim Umbau des Ofens, der Steuerung und des Betriebs des Ofens.

Die Institutswerkstatt hat in präziser und absolut zuverlässiger Form den Ofen nach unseren Wünschen umgebaut, dafür sei Herrn Plöckl und Herrn Krammer gedankt.

Der Reaktorstation Garching danke ich für den steten Betrieb, der die Messungen ermöglicht hat.

Das Projekt wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Forschung und Technologie (93-B02 A04) gefördert.

